



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

MARCUS RENATO PINHEIRO MATTOS

UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO NO PROCESSO
FOTO-FENTON HETEROGÊNEO

Manaus – AM

Agosto / 2018

MARCUS RENATO PINHEIRO MATTOS

**UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO NO PROCESSO
FOTO-FENTON HETEROGÊNEO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka

Coorientador: Prof. Dr. Adriano Cesar Rabelo

Manaus – AM

Agosto / 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Mattos, Marcus Renato Pinheiro

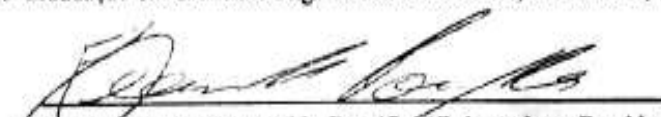
M444u Utilização de nanopartículas de óxido de ferro no processo Foto-Fenton heterogêneo / Marcus Renato Pinheiro Mattos. 2018
95 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Leandro Aparecido Pocrifcka

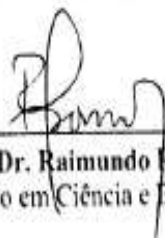
Dissertação: (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal do Amazonas.

1. Pechini. 2. Hematita. 3. Radical hidroxila. 4. Foto-Fenton I. Pocrifcka,
Leandro Aparecido. II. Universidade Federal do Amazonas. III. Título

Às 09:00h do dia 03 de Agosto de 2018 no Auditório da Química situado no Campus Universitário da UFAM – Setor Norte, foi realizada a Defesa Pública de Dissertação de Mestrado do discente **MARCUS RENATO PINHEIRO MATTOS**, intitulada “*Utilização de nanopartículas de óxido de ferro no processo Foto-Fenton heterogêneo*”, como parte final de seu trabalho para a obtenção de grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constitui-se dos seguintes professores: Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka (Orientador e Presidente – PPGCEM), Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos (UFAM) e Prof. Dr. Emerson da Costa Rios (Membro Externo - UFAM). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pelo aluno ao preparar a versão final de seu trabalho escrito. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito APROVAIDO (aprovado/não-aprovado).
Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 03 de Agosto de 2018.



Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka (Orientador e Presidente)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Prof. Dr. Emerson da Costa Rios
Universidade Federal do Amazonas - UFAM (Membro Externo)

A presente dissertação apresentada foi elaborada sob a orientação do Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka (DQ/UFAM) e coorientação do Prof. Dr. Adriano Cesar Rabelo (DQ/UFOPA).

DEDICO ESTE TRABALHO

A minha família, em especial minha mãe e meu tio Antônio Matias Neto e amigos que sempre me ajudaram em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, irmãs e tio por todo apoio, incentivo, compreensão, amor e torcida. Vocês sempre serão os responsáveis pelas minhas vitórias e conquistas. Obrigado por tudo! Agradeço ao meu orientador, Dr. Leandro Aparecido Pocrifka, por ter me recebido, pela amizade construída e por estar sempre disposto a ajudar no que lhe for cabido. Agradeço ao professor Dr. Adriano Cesar Rabelo Rabelo por ter contribuído e muito para esse trabalho nos momentos mais difíceis.

Agradeço aos diversos amigos do Grupo de Pesquisa do Laboratório de Eletroquímica e Energia. Vocês tornaram os dias de UFAM mais alegres. Foi um prazer conhecê-los! Agradeço também aos colegas de pesquisa pertencentes ao laboratório de físico-química da UFAM que disponibilizaram os equipamentos para realizar as análises.

À CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

O despejo de poluentes orgânicos tanto em solos da superfície terrestre como em águas residuais é prejudicial à saúde humana e ao meio aquático. Nessa conjuntura, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são opções atrativas, pois possuem na sua essência a formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) que atuam como oxidantes na eliminação desses contaminantes. Os POA's oferecem diferentes rotas, dentre essas, pode-se destacar o processo Foto-Fenton heterogêneo perante o emprego de um semicondutor no estado sólido, tal como o óxido de ferro na fase hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) em combinação com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sob irradiação à luz visível. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi sintetizar nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), variando a temperatura de calcinação, e caracterizá-las por meio das técnicas de Termogravimetria (TGA/DTG), Fluorescência de Raios X (FRX), Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD). Assim como, investigar a degradação do corante Azul de Metileno (AM) através do processo Foto-Fenton heterogêneo por intermédio de uma lâmpada de Xenon 35W, e um béquer de vidro contendo o corante AM a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, adicionando H_2O_2 em torno de 0 a 1% dentre o volume da solução de AM, além de acrescentar 20 mg das amostras sintetizadas no sistema que se encontrava sob agitação constante. Por conseguinte, foram retiradas alíquotas em intervalos regulares para a realização de análises por meio da técnica espectrofotometria UV-Vis. Assim, por meio da técnica de DRX foi confirmada a presença da fase hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) nas amostras obtidas. Além disso, foi constatado que utilizando 200 microlitros de H_2O_2 no sistema, alcançou-se uma maior eficiência para todas as amostras, de forma que aquela calcinada a 1000°C degradou 91,764% do corante AM no período de 1 hora. Dessa maneira, os resultados indicaram a viabilidade do método de Pechini para a obtenção de nanopartículas de $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e o seu emprego no processo Foto-Fenton heterogêneo a luz visível, visto que essa representa 46% da irradiação solar na superfície terrestre, o que torna atrativo a sua aplicação para a degradação de contaminantes orgânicos em águas residuais.

Palavras chaves: Pechini, hematita, radical hidroxila e Foto-Fenton.

ABSTRACT

The discharge of organic pollutants in land surface and wastewater soils is harmful to human health and the aquatic environment. At this juncture, Advanced Oxidative Processes (AOP's) are attractive options, since they have in their essence the formation of hydroxyl radicals ($\text{HO}\cdot$) that act as oxidants in the elimination of contaminants. The AOP's offer different routes, among them, it is possible to highlight the heterogeneous Photo-Fenton process when using a semiconductor in the solid state, such as iron oxide in the hematite phase ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) in combination with hydrogen peroxide (H_2O_2) under visible light irradiation. Thus, the objective of this work was to synthesize iron oxide (Fe_2O_3) nanoparticles by the polymer precursors method (Pechini), varying the calcination temperature, and characterize them using the techniques of Thermogravimetry (TGA / DTG), X-Ray Fluorescence (FRX), X-Ray diffractometry (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS). As well as investigating the degradation of the Methylene Blue (MB) dye through the heterogeneous Photo-Fenton process by means of a 35W Xenon Lamp, a glass beaker containing 40 mL of the MB dye at $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, adding H_2O_2 around 0 to 1% of the volume of the MB solution, beside that to adding 20 mg of the samples synthesized in the system that was under constant stirring. Therefore, aliquots were taken at regular intervals for analysis on the UV-Vis spectrophotometer. Thus, by means of the XRD technique, the presence of the hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) phase was confirmed in the samples obtained. In addition, it was found that using 200 microliters of H_2O_2 in the system, higher efficiency was achieved for all samples, so that the calcined at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ degraded 91.764% of the AM dye within 1 hour. Thus, the results indicated the feasibility of the Pechini method to obtain $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles and their use in the heterogeneous Photo - Fenton process in the visible light, since this represents 46% of the solar irradiation on the terrestrial surface, which makes its application attractive for the degradation of organic contaminants in waste water.

Key words: Pechini, hematite, hydroxyl radical and Photo-Fenton.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Propagação de uma onda eletromagnética no espaço.....	4
Figura 02: Espectro da radiação eletromagnética.....	5
Figura 03: Estrutura das bandas energéticas dos semicondutores.....	8
Figura 04: Mecanismo geral da fotocatalise heterogênea.....	10
Figura 05: Recombinações em semicondutores.....	11
Figura 06: Espectro de absorbância da superfície terrestre.....	13
Figura 07: Mecanismo da fotocatalise do Fe ₂ O ₃ na presença de H ₂ O ₂	14
Figura 08: Estrutura do corante Azul de Metileno.....	18
Figura 09: Espectro de absorbância do corante AM.....	18
Figura 10: Célula unitária do óxido de ferro na fase hematita.....	19
Figura 11: Hematita, estrutura cristalina.....	20
Figura 12: Mecanismos envolvidos no método de Pechini.....	22
Figura 13: Fluxograma da rota de síntese.....	25
Figura 14: Analisador térmico SDT Q600.....	26
Figura 15: Espectrômetro PANalytical, modelo EPSILON 3 XL.....	27
Figura 16: Difratorômetro PANalytical, modelo DRX-Empryean.....	27
Figura 17: Microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo LEO435VP.....	28
Figura 18: Espectrômetro FTIR Thermo Scientific, modelo Nicolet IR 200.....	29
Figura 19: Espectrofotômetro Shimadzu UV 2450.....	29
Figura 20: Espectro de radiação da lâmpada Xenon 35 W.....	30
Figura 21: Fluxograma representativo dos experimentos de degradação.....	31
Figura 22: Curva de calibração.....	32
Figura 23: Curva TGA e DTG da resina polimérica.....	34
Figura 24: Difratorograma das amostras sintetizadas.....	36
Figura 25: Picos na direção (1 0 4), $2\theta \approx 33,26^\circ$	37
Figura 26: Morfologia da espécime calcinada a 600 °C. (a) Magnitude de alcance 500 X, (b) 3.000 X, (c) 10.000 X, e (d) 20.000 X.....	40
Figura 27: Morfologia da espécime calcinada a 800 °C. (a) Magnitude de alcance 500 X, (b) 3.000 X, (c) 10.000 X, e (d) 20.000 X.....	41
Figura 28: Morfologia da espécime calcinada a 1000 °C. (a) Magnitude de alcance 500 X, (b) 3.000 X, (c) 10.000 X, e (d) 20.000 X.....	42

Figura 29: Espectros vibracionais no infravermelho de α - Fe ₂ O ₃ a 600 e 800 °C.....	43
Figura 30: Espectro vibracional no infravermelho de α - Fe ₂ O ₃ a 1000 °C.....	44
Figura 31: Análise de Kubelka – Munk para a amostra de 600 °C.....	45
Figura 32: Análise de Kubelka – Munk para as amostras de 800 e 1000 °C.....	46
Figura 33: Espectro de absorbância de α - Fe ₂ O ₃ a 800 °C.....	47
Figura 34: Concentração relativa do AM ao longo do tempo.....	48
Figura 35: Alíquotas retiradas nos testes de adsorção.....	49
Figura 36: Efeito da luz e H ₂ O ₂ na degradação do AM.....	50
Figura 37: Efeito do acréscimo da concentração de H ₂ O ₂	51
Figura 38: Degradação da solução de AM em função do aumento do volume de H ₂ O ₂	51
Figura 39: Efeito fotocatalítico das amostras sintetizadas.....	52
Figura 40: Logaritmo natural entre a concentração inicial e final em função do tempo.....	53
Figura 41: Curvas de degradação da solução de AM.....	55
Figura 42: Concentrações relativas no período de 60 minutos.....	56
Figura 43: Centros de recombinações nos contornos de grão.....	57
Figura 44: Curva de superfície modelada.....	58
Figura 45: Curva de superfície no plano xy.....	59
Figura 46: Comportamento espectral de AM ao longo do tempo.....	60
Figura 47: Descoloração do composto orgânico.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Diferentes sistemas de POA's.....	6
Tabela 02 – Trabalhos publicados utilizando o processo Foto-Fenton heterogêneo.....	16
Tabela 03 – Reagentes utilizados nas sínteses de Fe ₂ O ₃ pelo método de Pechini.....	24
Tabela 04 – Reagentes utilizados nos testes de degradação.....	30
Tabela 05 – Concentrações de H ₂ O ₂ utilizadas nos experimentos de degradação.....	32
Tabela 06 – Compostos químicos encontrados na amostra calcinada a 600 °C.....	35
Tabela 07 – Compostos químicos encontrados na amostra calcinada a 1000 °C.....	35
Tabela 08 – Cálculo de $d_{(hkl)}$ da amostra calcinada a 600 °C.....	38
Tabela 09 – Cálculo de $d_{(hkl)}$ da amostra calcinada a 800 °C.....	39
Tabela 10 – Cálculo de $d_{(hkl)}$ da amostra calcinada a 1000 °C.....	39
Tabela 11 – Posições das bandas e os tipos de vibrações da α - Fe ₂ O ₃	44
Tabela 12 – Constantes cinéticas da fotocatalise heterogênea.....	54
Tabela 13 – Constantes aparentes das velocidades de reação.....	54
Tabela 14 – Valores médios das K_{ap} , utilizando 200 μ L de H ₂ O ₂ na reação Foto-Fenton heterogêneo.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AM – Azul de Metileno
- BC – Banda de Condução
- BV – Banda de Valência
- COT – Carbono orgânico total
- Co – Concentração inicial
- C_T – Concentração após determinado tempo de irradiação
- DRX – Difractometria de Raios X
- ERD – Espectroscopia de Reflectância Difusa
- EF% – Eficiência dos experimentos de degradação
- FRX – Fluorescência de Raios X
- FTIR – Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
- HO• – Radical Hidroxila
- H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio
- h⁺_(BV) – Lacunas ou vacâncias
- JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MBT – Mercaptobenzotial
- OEMs – Ondas eletromagnéticas
- OFX – Ofloxacina
- ORZ – Ornidazol
- O₃ – Ozônio
- POA's – Processos Oxidativos Avançados
- RSDT – *Reactive Spray Deposition Technology*
- RB – Rodamina B
- TGA/DTG – Termogravimetria
- UV – luz ultravioleta
- VC – Vermelho Congo
- α - Fe₂O₃ – hematita

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 GERAL.....	3
2.2 ESPECÍFICOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA.....	4
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's).....	5
3.2.1 Fotólise.....	7
3.2.2 Fotocatálise heterogênea.....	7
3.2.3 Fenton e Foto-Fenton homogêneo.....	12
3.2.4 Foto-Fenton heterogêneo.....	13
3.3 POLUENTES EMERGENTES.....	16
3.4 CORANTE AZUL DE METILENO.....	17
3.5 ÓXIDO DE FERRO.....	19
3.6 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS – PECHINI.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO.....	24
4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS.....	26
4.2.1 Termogravimetria.....	26
4.2.2 Análise da composição química elementar.....	26
4.2.3 Difração de Raios X, método do pó.....	27
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	28
4.2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	28
4.2.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa – ERD.....	29
4.3 AVALIAÇÕES DAS ATIVIDADES DE DEGRADAÇÃO.....	30
4.3.1 Experimentos das reações Foto-Fenton heterogêneo e Fotólises.....	30

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA.....	34
5.2 ANÁLISE DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	35
5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	36
5.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS.....	40
5.5 ANÁLISE DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	43
5.6 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (ERD)	45
5.7 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS.....	47
5.7.1 Testes de Adsorção.....	47
5.7.2 Avaliação da Fotólise.....	50
5.7.3 Avaliação da atividade fotocatalítica.....	52
5.7.4 Avaliação da reação Foto-Fenton Heterogêneo.....	54
5.7.5 Investigação da degradação de AM.....	60
6. CONCLUSÕES.....	62
7. PERSPECTIVAS.....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

Capítulo I
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A descarga de diversos contaminantes orgânicos, tais como, os corantes sintéticos bem como os poluentes emergentes – classes de substâncias que incluem os pesticidas, produtos farmacêuticos, hormônios esteroides entre outros – em águas residuais é uma das principais causas de problemas relativos à saúde humana e ao meio aquático (AKPAN e HAMEED, 2009; LUO *et al.*, 2014). Uma questão tão importante quanto tratar o que está poluído é aprimorar processos, ocasionando a mínima produção de rejeitos. Assim, vários tratamentos físicos, químicos e biológicos foram desenvolvidos nas últimas duas décadas para o tratamento de águas residuais (HOLKAR *et al.*, 2016). Diante desse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são algumas das alternativas empregadas, pois possuem na sua essência a geração de radicais hidroxila (HO•) altamente reativos que atuam como oxidante primário degradando uma variedade de poluentes orgânicos (RIBEIRO *et al.*, 2015; CHENG *et al.*, 2016).

Os POA's oferecem diferentes rotas possíveis para a geração de HO•, dentre essas se destaca o processo Foto-Fenton (EXPÓSITO *et al.*, 2018). Esse procedimento consiste na produção de reações reativas, a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e íons ferrosos (Fe²⁺) em pH ácidos (2,5 – 3,0), caracterizando uma solução homogênea – reação Fenton (CARNEIRO *et al.*, 2007; DIAS *et al.*, 2014). Assim, ao ser irradiada por uma luz ultravioleta (UV) ou visível promove a redução dos íons férricos (Fe³⁺) para Fe²⁺, produzindo HO• (HERNEY-RAMIREZ *et al.*, 2010; STARLING, 2016). No entanto, esse processo possui algumas desvantagens, como a produção de lama e a difícil recuperação do catalisador (PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2015).

Diante disso, os catalisadores heterogêneos podem superar essas limitações através da utilização de semicondutores fotocatalíticos, tais como, o dióxido de titânio (TiO₂) e o óxido de zinco (ZnO), devido às suas estabilidades químicas, além de serem econômicos e não apresentam toxicidades para humanos e ao meio ambiente (SILVA *et al.*, 2010; LIMA *et al.*, 2017). Entretanto, esses óxidos requerem fotoativação sob irradiação UV o que torna uma desvantagem quando comparada às aplicações as quais estão focadas na luz solar, pois a mesma corresponde apenas 5 % do espectro de sua energia ao nível do mar (XU *et al.*, 2015). Assim, uma alternativa viável é a substituição de íons Fe²⁺ por semicondutores sólidos com propriedades fotocatalíticas contendo ferro em sua composição, caracterizando o processo Foto-Fenton heterogêneo (ARAUJO, 2008).

Dessa maneira, o óxido de ferro na fase hematita (α - Fe₂O₃) é um candidato apropriado para a degradação de poluentes orgânicos, pois pode ser empregado sob irradiação visível, uma

vez que absorve uma ampla faixa do espectro UV-Visível, sendo capaz de coletar até 40 % da energia do espectro solar o que o torna economicamente atrativo (MISHRA e CHUN, 2015).

Capítulo 2
OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Sintetizar nanopartículas de óxido de ferro na fase hematita (α - Fe_2O_3) pelo método de Pechini, caracterizá-las físico-quimicamente e estudar o seu efeito fotocatalítico em combinação com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a degradação do composto orgânico modelo, o corante Azul de Metileno (AM).

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de Fe_2O_3 por meio do método precursores poliméricos, utilizando as seguintes temperaturas de calcinação: 600, 800 e 1000 °C;
- Caracterizar as nanopartículas de Fe_2O_3 utilizando as técnicas:
 - (i) Análise Termogravimétrica (TGA / DTG).
 - (ii) Fluorescência de Raios X (FRX).
 - (iii) Difractometria de Raios X (DRX).
 - (iv) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
 - (v) Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).
 - (vi) Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD).
- Investigar a eficiência da reação Foto-Fenton heterogênea na degradação do corante AM.

Capítulo 3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

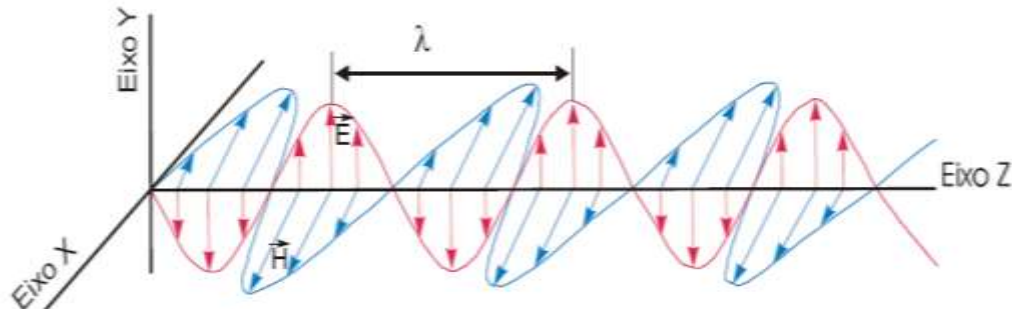
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Em 1873, o Físico escocês James C. Maxwell constatou que as ondas eletromagnéticas (OEMs) se propagam no vácuo com a mesma velocidade que a da luz (c), aproximadamente $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$. Essa relação levou Maxwell a suspeitar que a luz se comporta como uma onda eletromagnética (HEWITT, 2002). No final do século XIX, em 1887, o Físico alemão Heinrich Hertz conseguiu obter em seu laboratório ondas eletromagnéticas com todas as propriedades previstas por Maxwell, confirmando que a luz é uma onda eletromagnética (VIEIRA, 2003).

As OEMs são ondas transversais as quais possuem campos elétricos (\vec{E}) e magnéticos (\vec{H}) que vibram em um plano ortogonal a sua direção de propagação, conforme indicado na Figura 01. Além disso, são caracterizadas por sua frequência, comprimento de onda e amplitude.

Figura 01: Propagação de uma onda eletromagnética no espaço.

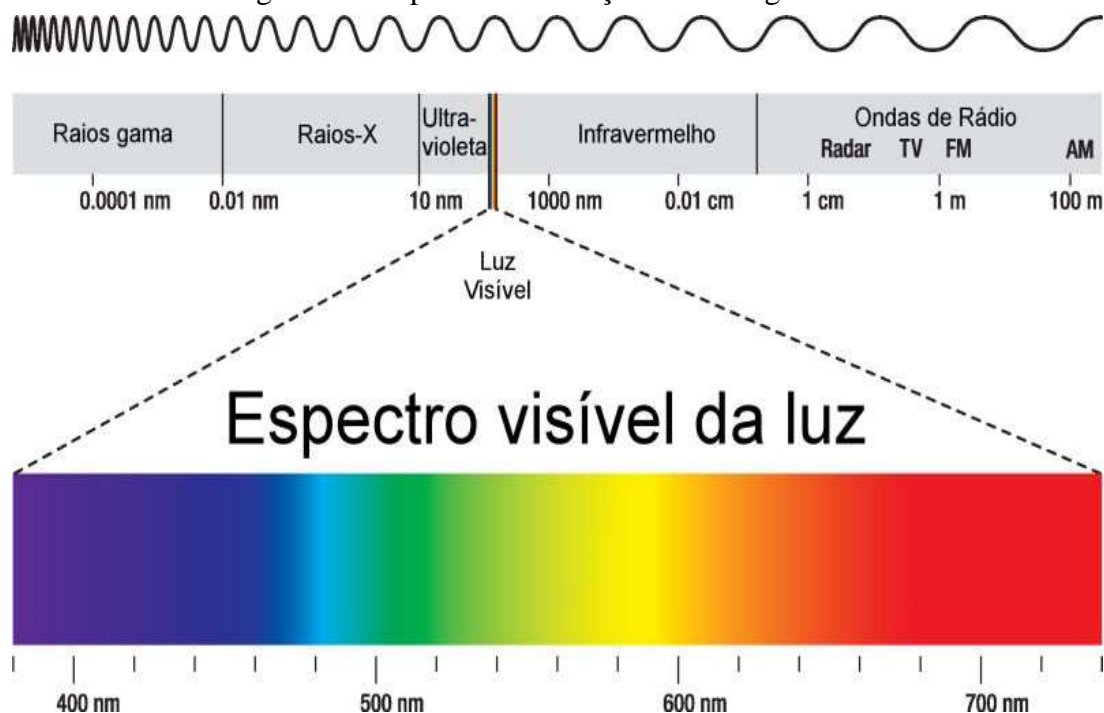


Fonte: (VIEIRA, 2003).

A frequência é o número de ciclos completados pela onda eletromagnética em um segundo, expressa em Hertz (Hz). A amplitude é a intensidade do campo elétrico ou magnético da onda em dado ponto, medido em V/m (volts por metro) ou A/m (ampere por metro), respectivamente. Por fim, o comprimento de onda (λ) é a distância percorrida pela onda no tempo necessário para completar um ciclo conforme atentado na Figura 01.

As OEMs podem ser ordenadas de acordo com sua frequência ou com seu comprimento de onda, nessa conformidade o arranjo obtido é conhecido como espectro eletromagnético (PENTEADO e TORRES, 2005). Assim, por meio da Figura 02 é possível notar que a porção visível do espectro, localizada nos comprimentos de onda (λ) entre 400 a 700 nanômetros (nm), é mais estreita comparada às outras regiões espectrais e situa-se entre a radiação infravermelha e ultravioleta.

Figura 02: Espectro da radiação eletromagnética.



Fonte: <<https://www.todamateria.com.br/espectro-eletromagnetico/>>. Acesso em 03/04/2018.

A energia da radiação eletromagnética aumenta com a redução de λ , mensurada através de pacotes que transportam *fótons* – partículas que compõem a luz – os quais possuem uma quantidade fixa de energia, definida pela Equação 1.

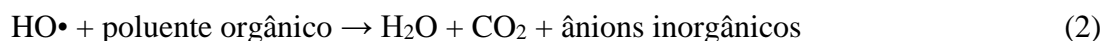
$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

Onde, “E” equivale a energia pertencente ao *fóton*, “ ν ” corresponde a frequência da radiação eletromagnética (Hz), e “h” é a constante de Planck, a qual possui valor de $4,14 \times 10^{-15}$ eV.s. Assim, o entendimento da natureza da luz é bastante relevante no tocante ao emprego de processos característicos com destino à degradação de compostos orgânicos, os quais serão abordados nos tópicos a seguir.

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

A remoção de poluentes orgânicos presentes no meio ambiente é um grande desafio tecnológico. Por esse motivo, existe uma demanda por tecnologias eficientes para a remoção de contaminantes das águas superficiais, subterrâneas e dos solos. Nesse contexto, os POA's têm-se mostrado uma alternativa potencial para a degradação de inúmeros compostos orgânicos devido à sua alta eficiência e custos acessíveis (VILLA *et al.*, 2008; HE *et al.*, 2014). A

efetividade dos POA's baseia-se por meio da formação de HO• – espécie altamente oxidante devido ao seu elevado potencial de redução ($E^0 = 2,80 \text{ V}$) – capaz de reagir com compostos orgânicos, mineralizando-os, e conseqüentemente concebendo produtos inócuos como H₂O, CO₂ e ânions inorgânicos (RIBEIRO *et al.*, 2015), conforme pode ser verificado na Equação 2.



A versatilidade desses processos é reforçada por oferecer diferentes rotas para a obtenção de HO•. Além de que, os POA's são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos conforme descrito na Tabela 01, sendo assim, os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença de catalisadores no estado sólido. No caso de fotocatalisadores, existem os semicondutores os quais utilizam *fótons* para promover a reação química desejada, nesse caso a geração de HO• (SREEJA e SOSAMONY, 2016).

Tabela 01 – Diferentes sistemas de POA's.

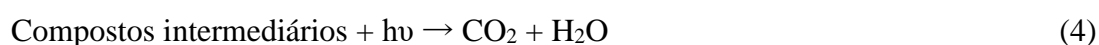
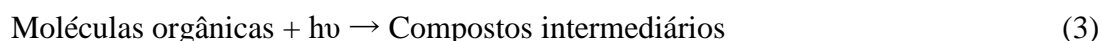
Sistemas	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneo	H ₂ O ₂ / UV / Vis	O ₃ / H ₂ O ₂
	O ₃ / H ₂ O ₂ / UV / Vis	Fe ²⁺ / H ₂ O ₂
	Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ / UV / Vis	
Heterogêneo	Semicondutor / O ₃ / UV	
	Semicondutor / H ₂ O ₂ / UV / Vis	Semicondutor / H ₂ O ₂

Fonte: Adaptado de (HASHIMOTO *et al.*, 2005).

Algumas rotas dos POA's combinam um oxidante forte – tais como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e o ozônio (O₃) – com íons de metais de transição que são empregados como catalisadores, ou também, mediante a adição de semicondutores heterogêneos que são utilizados sob irradiação UV ou visível (HASSEMER, 2006). Esses métodos são utilizados não somente para a remoção de contaminantes orgânicos das águas residuais, mas também para reaproveitá-las e despejá-las de maneira mais adequada, dessa forma não inserem toxicidade ao meio ambiente (BILÍŃSKA *et al.*, 2017). Por conseguinte, alguns processos pertencentes aos POA's serão descritos nos tópicos subsequentes.

3.2.1 Fotólise

O termo fotólise se refere à interação da radiação luminosa com as moléculas orgânicas, provocando a ruptura das ligações químicas das mesmas. Assim, para que ocorra essa dissociação molecular a partir da absorção de um *fóton*, é necessário que a energia ($h\nu$) do mesmo exceda a das ligações dos compostos orgânicos. Além disso, essas modificações são associadas às radiações com comprimento de onda (λ) entre 200 a 1200 nm (OLIVEIRA, 2003). As Equações 3 e 4 demonstram o mecanismo desse processo.



Em geral, a baixa eficiência da fotodissociação resultante do processo de absorção de luz em determinados recalcitrantes – substâncias não biodegradáveis – limita a aplicação industrial dos processos de fotólise quando comparada àqueles que utilizam agentes oxidantes, tal como HO• (SOUZA *et al.*, 2014). Uma alternativa a essa limitação ocorre através da adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), denominado de processo fotoquímico, que em conjunto com a radiação luminosa, produz o radical HO• devido à ruptura da ligação (O – O) do H₂O₂ (LIMA *et al.*, 2017), conforme pode ser verificado na Equação 5.



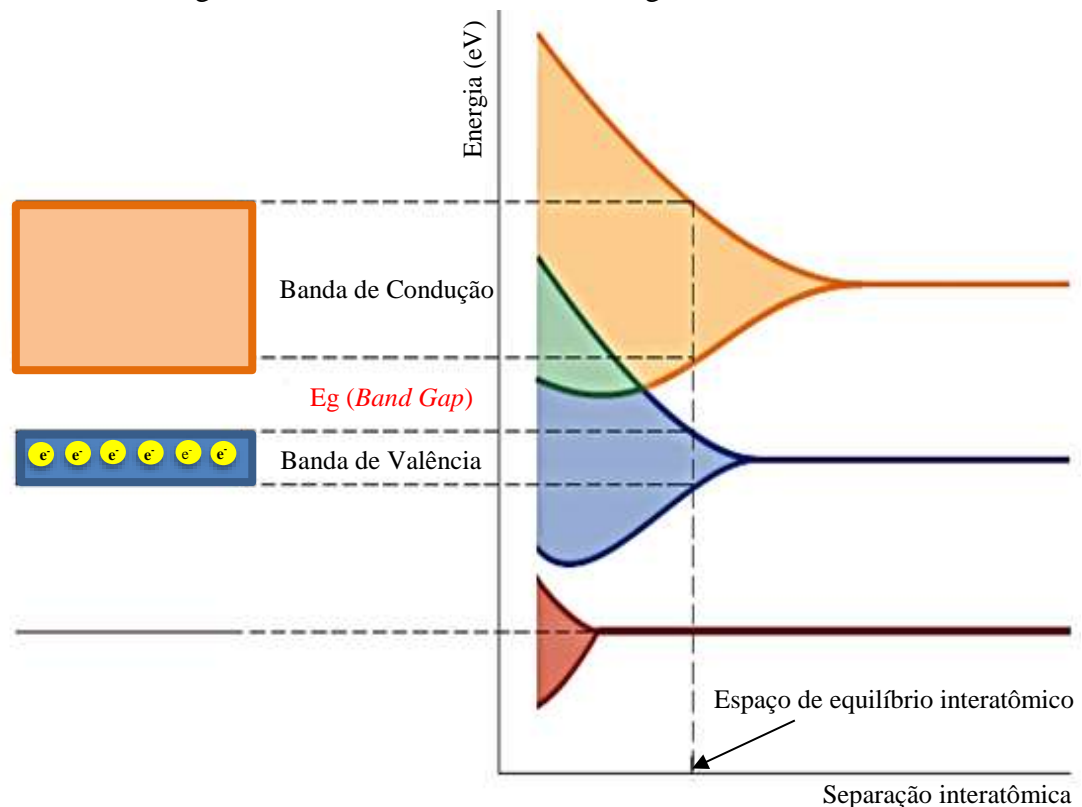
Assim, esses radicais formados atacam as moléculas orgânicas pela abstração de um átomo de hidrogênio (H). Porém, em altas concentrações de H₂O₂, o mesmo atua como sequestrante de radicais hidroxilas que provoca a diminuição na taxa de degradação de um determinado composto orgânico, efeito que será discutido adiante nesse trabalho.

3.2.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de 1970, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas para a produção de combustíveis, objetivando a transformação da energia solar em química. Em 1972, o trabalho de Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímica, produzindo gás hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Dentre as tecnologias em desenvolvimento para tratamento de efluentes, a fotocatalise heterogênea é considerada bastante promissora, pois faz-se uso de materiais economicamente viáveis e com elevada eficiência (OLIVEIRA *et al.*, 2013). De modo que, a mesma pode ser definida como a aceleração de uma fotoreação pela presença de um fotocatalisador no estado sólido, normalmente um material semiconductor constituído eletronicamente por bandas de energia descritas na Figura 03, as quais são originadas através da aproximação dos átomos que compõe a sua estrutura, nessa conformidade, ao absorver energia de um *fóton* maior ou igual ao seu *Band Gap* (E_g) – espaço energético entre o topo da banda de valência (preenchida por elétrons) e o fundo da banda de condução (vazia, ou semipreenchida por elétrons) – possibilita a transição eletrônica, desencadeando reações de óxido-redução responsáveis pela degradação de poluentes orgânicos (PAZ, 2012).

Figura 03: Estrutura das bandas energéticas dos semicondutores.



Fonte: Adaptado de (Callister e Rethwisch, 2010).

Existe uma variedade de óxidos semicondutores que possuem atividades fotocatalíticas, dentre os utilizados, destacam-se o TiO_2 e ZnO (MISHRA e CHUN, 2015). No entanto, esses óxidos possuem um limite de absorção na região do UV onde os valores de seus E_g são aproximadamente 3,03 e 3,37 respectivamente (LIU *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2015). Entretanto, o óxido de ferro na fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um candidato em potencial para

aplicações fotocatalíticas na região espectral da luz visível, pois possui um E_g oscilando entre 2,0 a 2,2 eV (OLIVEIRA *et al.*, 2013; MISHRA e CHUN, 2015).

Na literatura, vários trabalhos são publicados empregando o óxido de ferro para o tratamentos de poluentes orgânicos. Dong e colaboradores (2018), recentemente, sintetizaram grãos nanoparticulados de α -Fe₂O₃ através da técnica hidrotermal, e testaram suas atividades fotocatalíticas por meio da investigação da decomposição de soluções aquosas do corante Vermelho Congo (VC) a 10 mg.L⁻¹, utilizando uma massa de 0,1 gramas de α -Fe₂O₃ em um bequer contendo 100 mL de VC, observando uma degradação de 99% de sua composição, sob irradiação visível simulada através de uma lâmpada artificial de Xenon 800 W a temperatura ambiente no intervalo de 24 minutos. Assim, de acordo com os autores, a morfologia das nanopartículas assumiu um papel significativo na fotodegradação do VC.

Alagiri e Hamid (2014) realizaram testes fotocatalíticos utilizando nanopartículas de α -Fe₂O₃ para a degradação do corante sintético Alaranjado de Metila. Por conseguinte, os autores obtiveram uma degradação completa em 150 minutos de fotoreação sob irradiação a luz visível, utilizando 0,2 gramas do fotocatalisador e uma concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ do corante. Já, Shoostari e Ghazi (2017) sintetizaram compósitos de α -Fe₂O₃/ZnO, e avaliaram a degradação do fármaco Tri-hidrato de Cefixima (C₁₆H₁₅N₅O₇S₂.3H₂O) em solução aquosa, utilizando uma irradiação na faixa espectral UV-Visível. À vista disso, obtiveram uma degradação de 99,1% no período de 127 minutos, revelando que a hematita pode ampliar a absorção óptica do óxido de zinco da região ultravioleta para a luz visível.

A Figura 04 destaca o mecanismo da reação fotocatalítica o qual é baseado na irradiação de um fotocatalisador, tal como a hematita (α -Fe₂O₃), com uma energia superior ou igual ao seu E_g . Assim, o elétron (e⁻), ao sofrer irradiação (h ν), é promovido eletronicamente da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) propiciando o surgimento de níveis eletrônicos desocupados, as chamadas “lacunas ou vacâncias” (h⁺_{BV}) que podem abstrair o elétron da água para produzir HO• que são responsáveis pela mineralização dos poluentes (DUTTA *et al.*, 2014). Conforme as reações a seguir:

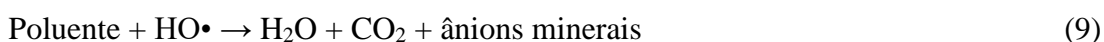
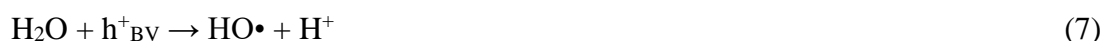
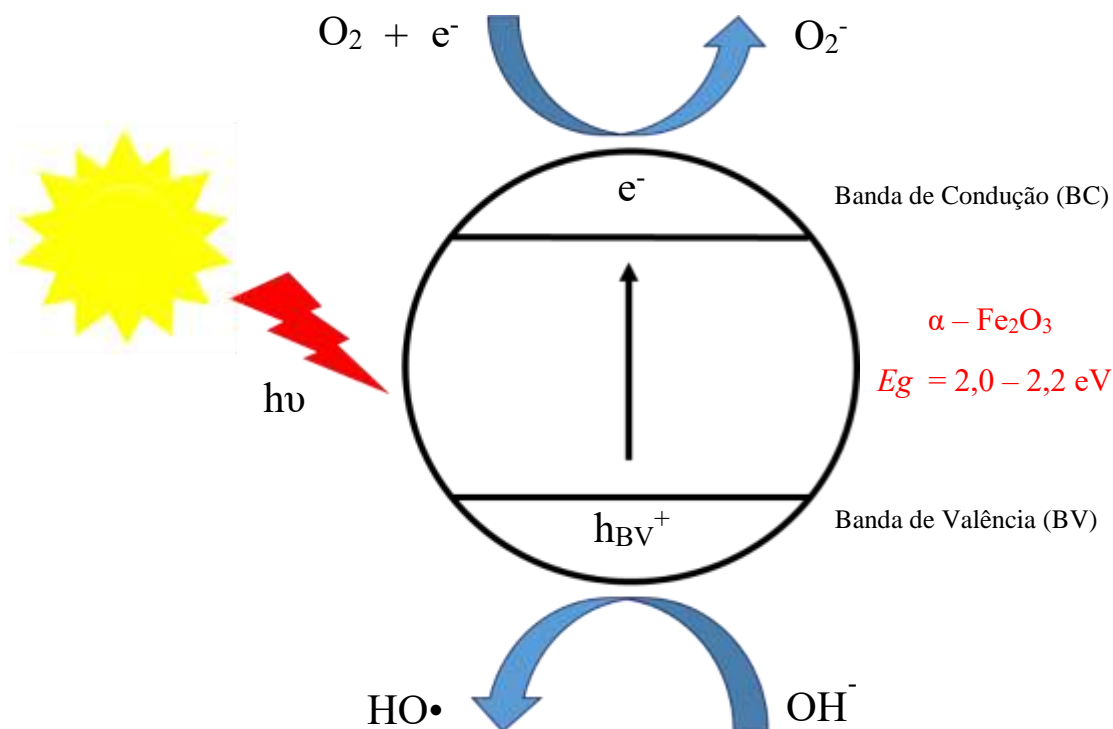


Figura 04: Mecanismo geral da fotocatalise heterogênea.



Fonte: Adaptado de (DUTTA *et al.*, 2014).

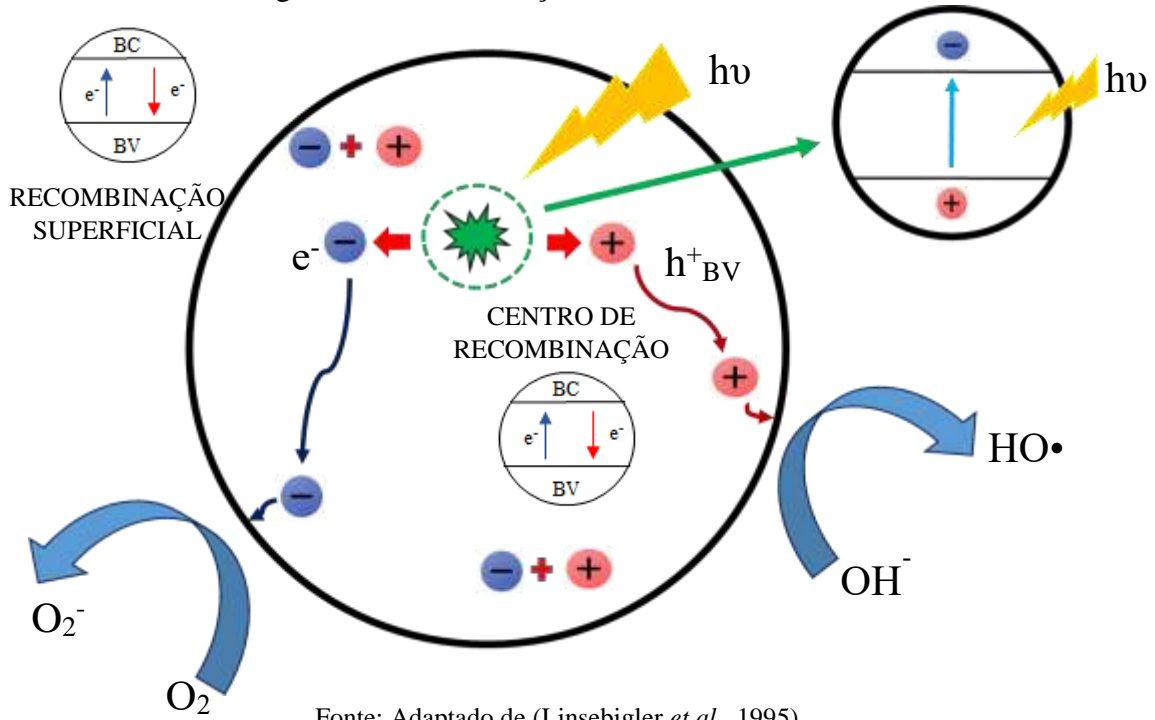
De acordo com Dutta e colaboradores (2014), os compostos aromáticos também podem ser degradados pela espécie reativa (O_2^-), que é produzida na superfície do semicondutor, devido a transição eletrônica da (BV) para (BC) mediante a absorção de um *fóton* ($h\nu$), propiciando a captura das moléculas de (O_2) adsorvidas, formando o íon (O_2^-) que reage com os íons (H^+) e os elétrons fotogerados (e^-) para a produção do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), conforme os mecanismos de reações (10-11). Por sua vez, o (H_2O_2) em contato com (e^-), promove a produção de $\text{HO}\cdot$ e do íon (OH^-) o qual reage com as vacâncias (h_{BV}^+) produzindo a espécie ativa $\text{HO}\cdot$ responsável pela a oxidação do poluente, mostrado nas reações (12-13).



Uma questão importante a se destacar na fotocatalise heterogênea é a recombinação, pois – como comentado anteriormente – ao incidir irradiação na superfície do semicondutor com *fóton* de energia maior ou igual ao seu E_g , forma-se o par elétron-lacuna (e^- , h_{BV}^+), porém essas espécies podem se recombinar tanto no interior da estrutura do óxido, especificamente

nos contornos dos grãos, quanto na sua superfície, visto que, quando o (e^-) sofre uma transição eletrônica para a BC, o mesmo pode emitir a energia absorvida na forma de calor promovendo o seu retorno ao seu estado eletrônico inicial na BV, impedindo que as lacunas foto geradas (h^+_{BV}) difundam para a superfície e possam reagir com moléculas de OH^- para a produção de $HO\cdot$ (ZIOLLI e JARDIM, 1997) , esse fenômeno pode ser verificado na Figura 05.

Figura 05: Recombinações em semicondutores.



Fonte: Adaptado de (Linsebigler *et al.*, 1995).

Essa recombinação ocorre em microssegundos e de acordo com Coronado e colaboradores (2013) uma maneira de controlar tal processo se dá pela diminuição do tamanho de partícula do semicondutor, de forma que ocorra um maior número de migrações e reações na sua superfície, otimizando a produção de radicais $HO\cdot$. Vandevivere e colaboradores (1998) destacaram que os processos de recombinação e transferência interfacial de (h^+_{BV}) para a superfície são competitivos e a prevalência de um ou outro inibirá ou não a eficiência do fotocatalisador. Logo, o oxigênio (O_2) apresenta uma importante função como receptor de elétrons formando o íon superóxido (O_2^-), impedindo esse fenômeno conforme pode ser observado na Figura 05.

Além disso, Rabelo (2013) destaca em sua tese de doutorado que a orientação preferencial dos planos cristalográficos do semicondutor pode influenciar no processo de fotodegradação, pois cada plano possui energia catalítica e condutividades diferentes, assim essa orientação preferencial possui um papel de condução das lacunas foto geradas para a

superfície. Então, se um plano que conduz pouco for preferencial, a velocidade de reação pode ser prejudicada. De acordo com Bhatkhande e colaboradores (2001), um fotocatalisador ideal deve possuir as seguintes propriedades: alta fotoatividade, moderada taxa de recombinação; biológica e quimicamente inertes; adequado para absorver luz visível ou UV; estável a fotocorrosão; de baixo custo e atóxicos.

3.2.3 Fenton e Foto-Fenton homogêneo

Entre os POA's existentes, o processo Fenton – nomeado após estudos realizados em 1894 por Henry Fenton a partir da observação da oxidação catalítica do ácido tartárico (PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2015) – consiste na produção de radicais altamente reativos, tal como HO•, a partir de uma mistura de H₂O₂ e íons Fe²⁺ em pHs ácidos (2,5 – 3,0), uma vez que os sais ferrosos se precipitam em condições próximas à neutralidade (DIAS *et al.*, 2014).

O mecanismo geral que envolve esse procedimento se baseia em um conjunto de reações cíclicas, que utilizam íons Fe²⁺ e Fe³⁺ como catalisadores para decompor o H₂O₂ e produzir o radical hidroxila (FERROUDJ *et al.*, 2017). O íon ferroso (Fe²⁺) catalisa o H₂O₂, produzindo HO• que mineraliza os poluentes orgânicos. Além disso, à medida que o Fe²⁺ atua como um catalisador, o mesmo deve ser regenerado, conforme as Equações 14 e 15, respectivamente (MIAO *et al.*, 2013; MIRZAEI *et al.*, 2017).



O processo Fenton pode ser auxiliado pela irradiação ultravioleta ou visível, caracterizando o Foto-Fenton, o qual acelera a regeneração de Fe³⁺ em Fe²⁺ formando HO•, conforme descrito nas Equações 14 e 16 (ORTEGA-LIÉBANA *et al.*, 2012; MIRZAEI *et al.*, 2017).

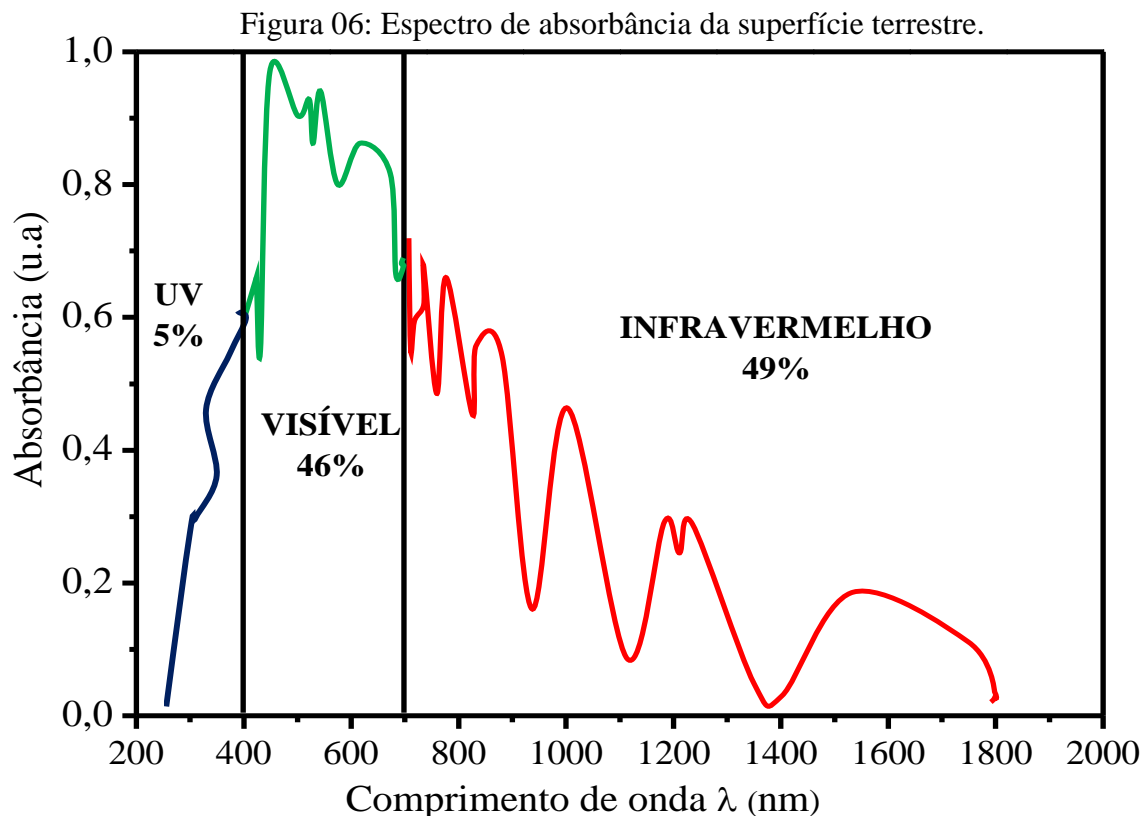


Apesar de sua eficácia, apresenta limitações relacionadas à produção de lamas contendo íons metálicos, dificultando o reaproveitamento dos catalisadores (HERNEY-RAMIREZ *et al.*, 2010). Devido a essas desvantagens, várias tentativas foram desenvolvidas para aprimorar suportes sólidos para a o ferro ativo (MIRZAEI *et al.*, 2017).

3.2.4 Foto-Fenton heterogêneo

Embora a reação Foto-Fenton seja eficiente em fase homogênea a $\text{pH} = 3$, o uso de fotocatalisadores heterogêneos proporciona a recuperação e reutilização dos mesmos, bem como operar em uma faixa mais extensa de pH , propiciando a precipitação dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} (SOON e HAMEED, 2011). À vista disso, as nanopartículas de Fe_2O_3 são adequadas para atuarem como fotocatalisadores à luz visível no tocante ao tratamento de águas residuais, pois possuem um E_g apropriado (2,0 – 2,2 eV) e na presença de radiação em conjunto com um oxidante adicional (H_2O_2) produzem pares elétrons-lacunas que concebem espécies radicalares as quais ajudam a degradar os compostos orgânicos (BANDARA *et al.*, 2001; CASBEER *et al.*, 2012).

Além disso, o Fe_2O_3 é um óxido adequado para a utilização perante irradiação solar, visto que o emprego de outro semicondutor fotocatalítico, tal como o TiO_2 requer uma fotoativação sob luz UV (DONG *et al.*, 2015), uma vez que o UV natural ocupa 5% do espectro de energia da luz solar ao passo que a radiação visível ocupa 46% da energia absorvida da superfície terrestre conforme pode ser verificado na Figura 06. Além de que, os geradores de luz UV artificiais consomem grande quantidade de energia elétrica, provocando custos elevados e inviáveis para a utilização de tratamentos de lagos ou rios (FERROUDJ *et al.*, 2017).

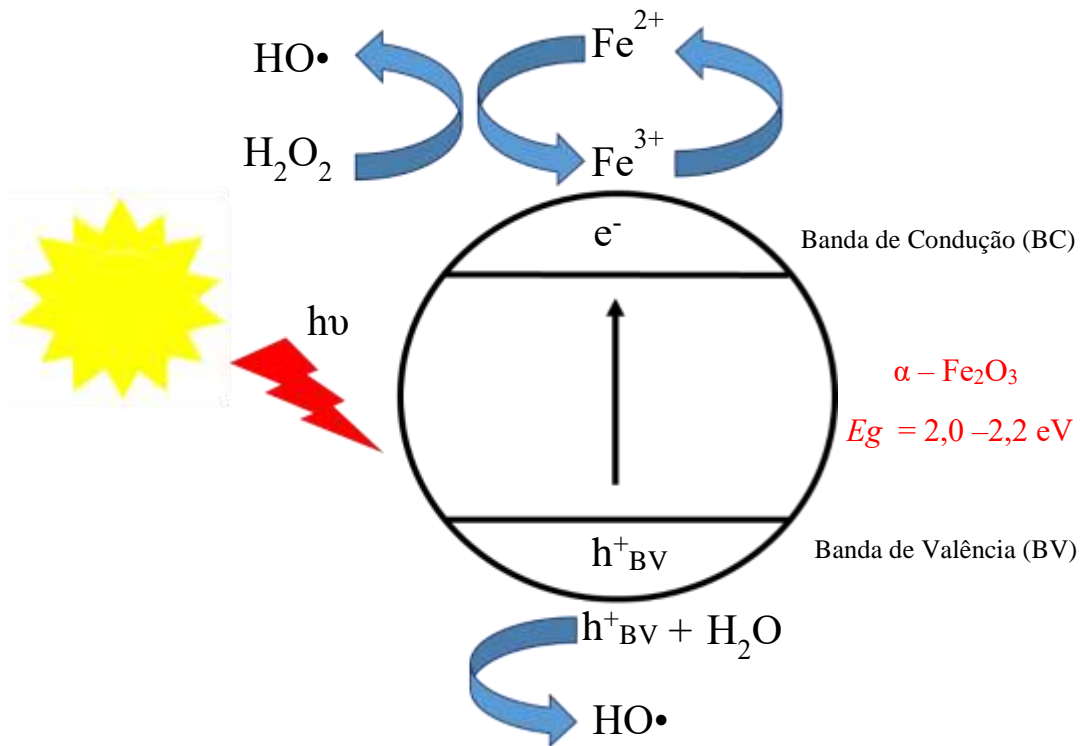


Fonte: Adaptado de (CASBEER *et al.*, 2012).

O provável mecanismo da reação baseado nas propriedades semicondutoras do Fe_2O_3 encontra-se descrito na Figura 07, de modo que quando o óxido de ferro é irradiado pela a luz visível, os pares elétrons-lacunas são gerados. Em seguida, os elétrons presentes na banda de condução podem ser atraídos pela superfície, carregada por íons Fe^{3+} , e reduzindo-os a Fe^{2+} , seguindo de uma regeneração para Fe^{3+} através da decomposição do H_2O_2 , ou então, os mesmos podem reagir diretamente com o H_2O_2 , promovendo em ambos os casos a formação dos radicais $\text{HO}\cdot$ (BANDARA *et al.*, 2007).

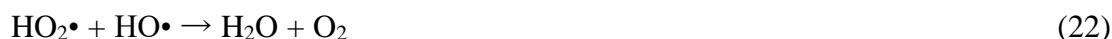


Figura 07: Mecanismo da fotocatalise do Fe_2O_3 na presença de H_2O_2 .



Fonte: Adaptado de (SAJJADI e GOHARSHADI, 2017).

Todavia, o uso em excesso de H_2O_2 pode desencadear o efeito sequestrador de radicais hidroxila, conhecido como *scavenger effect*, o qual provoca o consumo acelerado de $\text{HO}\cdot$ e a formação de uma espécie menos oxidante ($\text{HO}_2\cdot$) – conhecida como radical hidroperoxila – que também consome $\text{HO}\cdot$ e atenua a degradação de um poluente orgânico (AMORIM *et al.*, 2009), conforme pode ser descrito na Equações 21, 22 e 23.



Redouane-Salah e colaboradores (2018) utilizaram argila contendo goethita $\text{FeO}(\text{OH})$ na sua composição para mensurar a eficiência do processo Foto-Fenton heterogêneo mediante a utilização de uma lâmpada de mercúrio (Hg), em que a radiação UV foi filtrada através de uma jaqueta de vidro, objetivando aproveitar somente a radiação visível em prol da degradação de Mercaptobenzotial (MBT) – composto orgânico utilizado para inibição de corrosão em metais. Isso posto, foi constatado que empregando $8,36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de MBT em 200 mL de solução, uma massa de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do fotocatalisador e 10^{-3} M de H_2O_2 , obteve-se uma degradação completa do MBT no período de 120 minutos.

Changotra e colaboradores (2017) coletaram solo avermelhado na região de Tamil Nadu, localizada na Índia, contendo óxido de Ferro em diversas fases, tais como, hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita (FeOOH) e Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), confirmadas por intermédio da Difração de Raios X. Diante disso, estudaram o seu efeito na degradação dos fármacos Ornidazol (ORZ) e Ofloxacina (OFX), utilizando a própria radiação solar como fonte de iluminação em bequer de 150 mL contendo os fármacos, variando a concentração de H_2O_2 entre 0,7 mM a 5 mM. Dessa forma, foi verificado que 95% do composto ORZ foram degradados utilizando uma massa de 33 mg do solo recolhido e 1mM de H_2O_2 , ao passo que 92% de OFX foram eliminados utilizando 20 mg e 2mM de H_2O_2 . Em ambos os testes foram executados no período de 180 minutos em pH ácido, assim, foi constatado tanto uma reação homogênea quanto heterogênea.

Por fim, Hassan e colaboradores (2016) sintetizaram nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ por meio da técnica sol-gel, e foram utilizadas para degradar o corante Alaranjado de Metila a $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por meio de uma lâmpada Xenon a qual emite radiação visível, empregando uma massa de 0,5 gramas do fotocatalisador e 50 μL de H_2O_2 . Foram retiradas alíquotas de 5 mL em intervalos regulares no período de 180 minutos, centrifugadas e monitorada sua degradação por meio da técnica espectroscopia UV-Vis. Logo, observou-se que 98% do corante foi degradado no período de 60 minutos de reação, resultado atribuído a reação Foto-Fenton do compósito. Além disso, a degradação foi confirmada por intermédio da técnica carbono orgânico total (COT). Vários trabalhos envolvendo o processo Foto-Fenton heterogêneo foram desenvolvidos nos últimos anos, dentre os quais podem se destacar alguns contidos na Tabela 02.

Tabela 02 – Trabalhos publicados utilizando o processo Foto-Fenton heterogêneo.

Poluente	Material	Experimental	Fonte de energia	Referência
Azul de metileno 10 mg.L ⁻¹ Volume: 50 mL	Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	pH: 1 – 4 [Fotocatalisador]: 0,2 g.L ⁻¹ [H ₂ O ₂]: 0,255 mL Tempo de reação: 12,5 min	Lâmpada de Krypton 400 W Osram com bulbo	SAJJADI e GOHARSHAD, 2017
Fenol 9,41 mg.L ⁻¹ Volume: 50 mL	Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	pH: 2 – 5 [Fotocatalisador]: 0,2 g.L ⁻¹ [H ₂ O ₂]: 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ Tempo de reação: 270 min	Lâmpada Philips, 18 W m ⁻² na faixa de (295-400 nm)	DERMARCHIS <i>et al.</i> , 2015
Paracetamol 15,11 mg.L ⁻¹ Volume: 50 mL	Goetita (α -FeOOH)	pH : 3 [Fotocatalisador]: 1 g.L ⁻¹ [H ₂ O ₂]: 5x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ Tempo de reação: 180 min	Lâmpada de mercúrio UV (365nm)	MAMERI <i>et al.</i> , 2016
Rodamina B 9,58 mg.L ⁻¹ Volume: 70 mL	Argilas do solo contendo Magnetita (Fe ₃ O ₄) e Hematita	pH : 7 [Fotocatalisador]: 15 mg [H ₂ O ₂]: 4x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ Tempo de reação: 250 min	Lâmpada de halogêneo 500 W ($\lambda > 450$ nm).	WANG <i>et al.</i> , 2009
Azul de Metileno 40 mg.L ⁻¹ Volume: 400 mL	α -Fe ₂ O ₃ ancorada com óxido de grafeno	pH : 3 – 12 [H ₂ O ₂]: 1,1x 10 ⁻³ mg.L ⁻¹ [Fotocatalisador]: 100 mg Tempo de reação: 80 min	Lâmpada de mercúrio 100 W (365 nm)	LIU <i>et al.</i> , 2017

Fonte: Própria.

3.3 POLUENTES EMERGENTES

A contaminação de águas residuais por meio de micropoluentes tem sido destacada em diversas publicações, e apontam uma crescente preocupação com os mesmos. Esses micropoluentes são classificados como emergentes e podem ser naturais ou substâncias antropogênicas – derivadas de atividades humanas – encontradas em níveis de ng.L⁻¹ a μ g.L⁻¹

e incluem a classe dos pesticidas, compostos industriais, produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, hormônios esteroides dentre outros, os quais não possuem status regulatório em ambientes aquáticos (JURADO *et al.*, 2012).

À vista disso, no início dos anos 2000, a Comunidade Europeia (CE) realizou um comitê conhecido como “diretiva (2000/06/CE)” objetivando identificar as substâncias prioritárias com alto risco para os ecossistemas aquáticos (DIRECTIVE, 2000). Posteriormente em 2008, em outra comissão denominada de diretiva (2008/105/CE) publicou uma listagem contendo 33 grupos prioritários de substâncias que deveriam ser removidas do ambiente aquático até 2015, que incluem a classe dos pesticidas, compostos aromáticos policíclicos e hidrocarbonetos (DEBLONDE *et al.*, 2011).

Alguns anos atrás a União Europeia (EU), no âmbito de seu parlamento, alterou tanto a Diretiva (2000/60/CE) quanto a (2008/105/CE), por meio da recente Diretiva (2013/39/EU) na qual se promove a ação preventiva contra os poluentes emergentes. Tais como: a identificação de causas para a poluição, bem como o desenvolvimento de sistemas e tecnologias inovadoras de tratamento de águas residuais evitando soluções onerosas (RIBEIRO *et al.*, 2015).

3.4 CORANTE AZUL DE METILENO

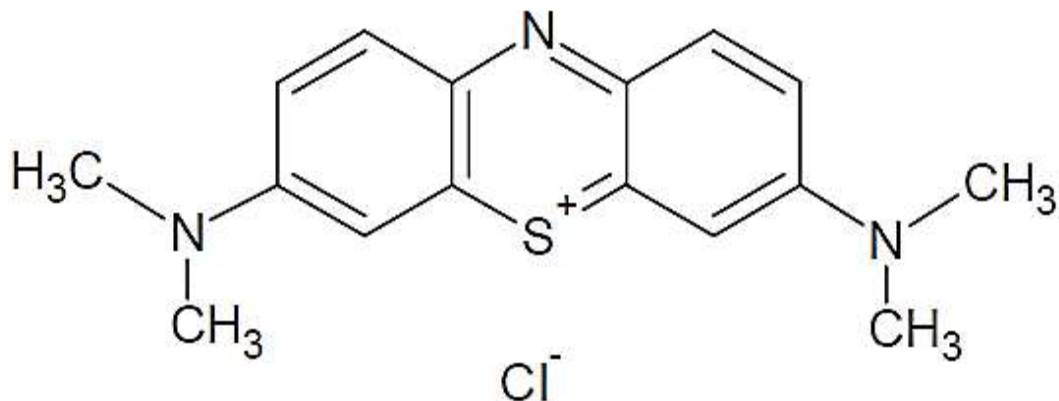
A descarga de corantes no meio ambiente é uma preocupação constante, de forma que indústrias atuantes nos segmentos têxteis, produção de couro, papel e plásticos os utilizam para colorir seus produtos, consumindo volumes substanciais de água, acarretando uma quantidade considerável de resíduos (MÉTIVIER-PIGNON *et al.*, 2003; RAVIKUMAR *et al.*, 2005).

O corante Azul de Metileno (AM) é uma das substâncias mais utilizadas no que diz respeito ao tingimento de algodão e seda (RAFATULLAH, *et al.*, 2010). No entanto, ao ser inalado, sintomas como dificuldade respiratória, vômitos, irritação na pele e diarreia podem ocasionar problemas relativos à saúde, e se ingeridos podem procriar substâncias carcinogênicas (EL-SHARKAWY *et al.*, 2007; ÖZER *et al.*, 2007). Assim sendo, o tratamento do efluente contendo esse corante é de interesse devido ao seu impacto prejudicial ao ambiente aquático e a população (RAFATULLAH *et al.*, 2010).

O AM é um composto aromático heterocíclico com fórmula molecular ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$), conforme explicito na Figura 08, massa molar igual a $373,9 \text{ g.mol}^{-1}$, podendo ser aplicado em tratamentos médicos e reagentes de coloração (ÖZER *et al.*, 2007; ILUNGA e MEIJBOOM, 2016). Além disso, possui uma boa solubilidade em água, produzindo

cátions coloridos em solução, dessa forma é conhecido como corante catiônico e básico (RIDA *et al.*, 2013).

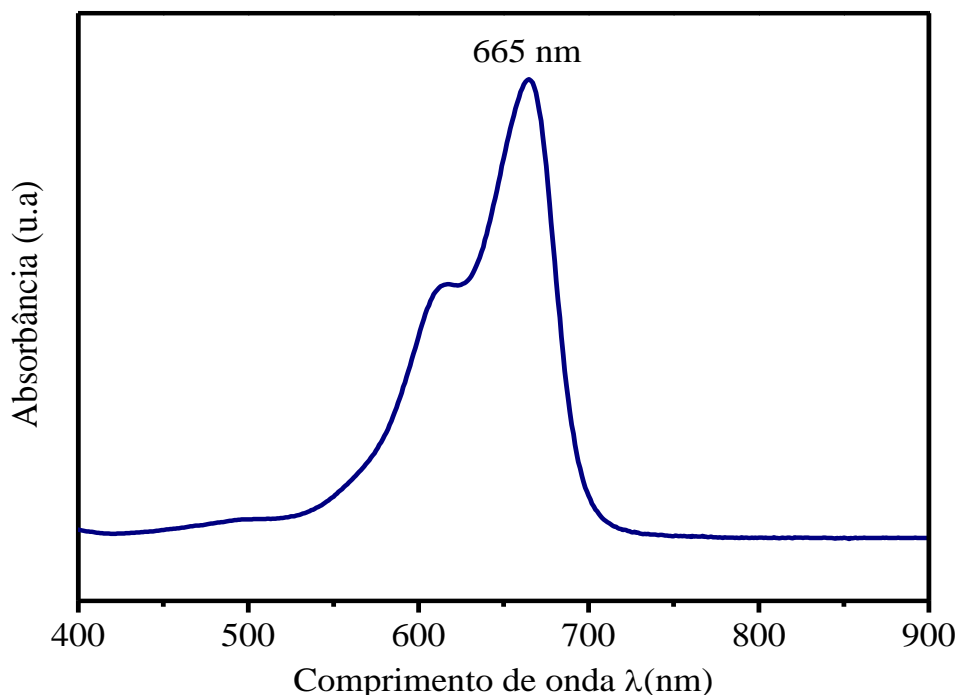
Figura 08: Estrutura do corante Azul de Metileno.



Fonte: (LONGHINOTTI *et al.*, 1996).

É considerado um composto de referência para avaliar a atividade catalítica e fotocatalítica de diversos compostos aromáticos, uma vez que sua concentração pode ser avaliada pela simples técnica de espectrofotometria UV-Vis. Nessa conformidade, a avaliação da cinética reacional é realizada através do comportamento espectral de absorvância em seu pico máximo em 665 nm demonstrado na Figura 09 (POURETEDAL e KADKHODAIE, 2010).

Figura 09: Espectro de absorvância do corante AM.



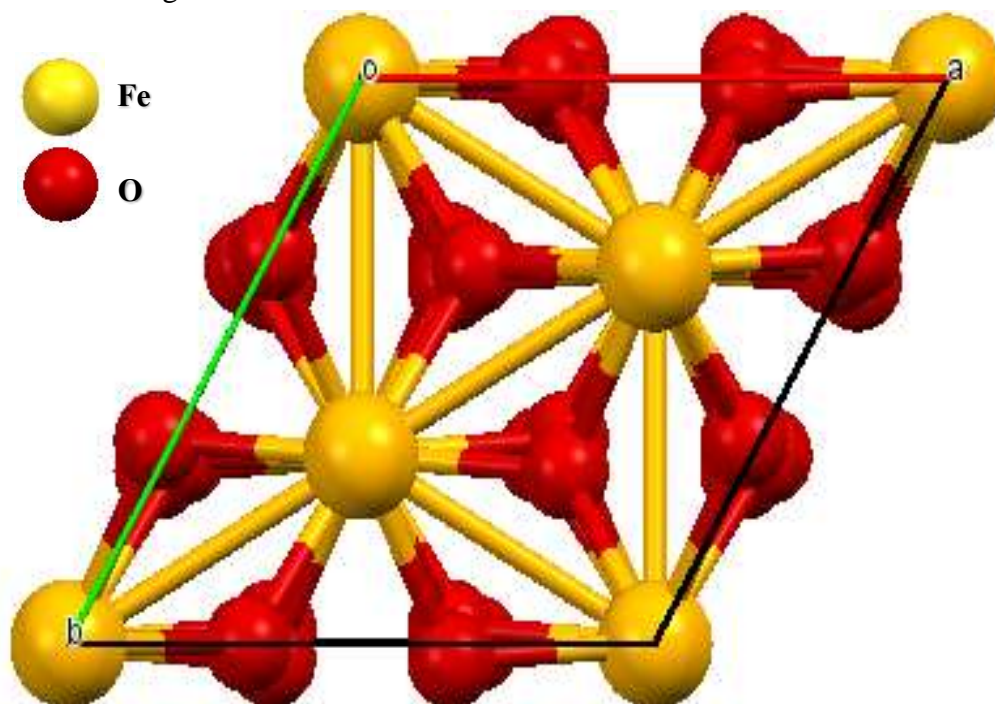
Fonte: Própria.

3.5 ÓXIDO DE FERRO

O óxido de ferro é um material de ocorrência natural que se encontra em abundância na crosta terrestre, e possui diferentes estruturas cristalinas, tal como a wustita (FeO), hematita (α - Fe₂O₃), maghemita (γ - Fe₂O₃) e a magnetita (Fe₃O₄) (ALAGIRI e HAMID, 2014). Assim, devido a facilidade de acesso, destacáveis propriedades morfológicas, baixa toxicidade e relevantes propriedades magnéticas de algumas fases, tais como a γ - Fe₂O₃ e Fe₃O₄, tem sido foco de várias pesquisas (MA e CHEN, 2018).

A hematita (do grego: haima = sangue) é o principal mineral das jazidas de ferro (SILVA *et al.*, 2015), sua organização cristalina é um sistema de cristal hexagonal, Figura 10, que consiste em átomos de ferro (Fe) cercados por seis átomos de oxigênio (O) com os seguintes parâmetros de rede; $a = b = 5,0317 \text{ \AA}$ e $c = 13,737 \text{ \AA}$, além de possuir um número de coordenação igual a 6 (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

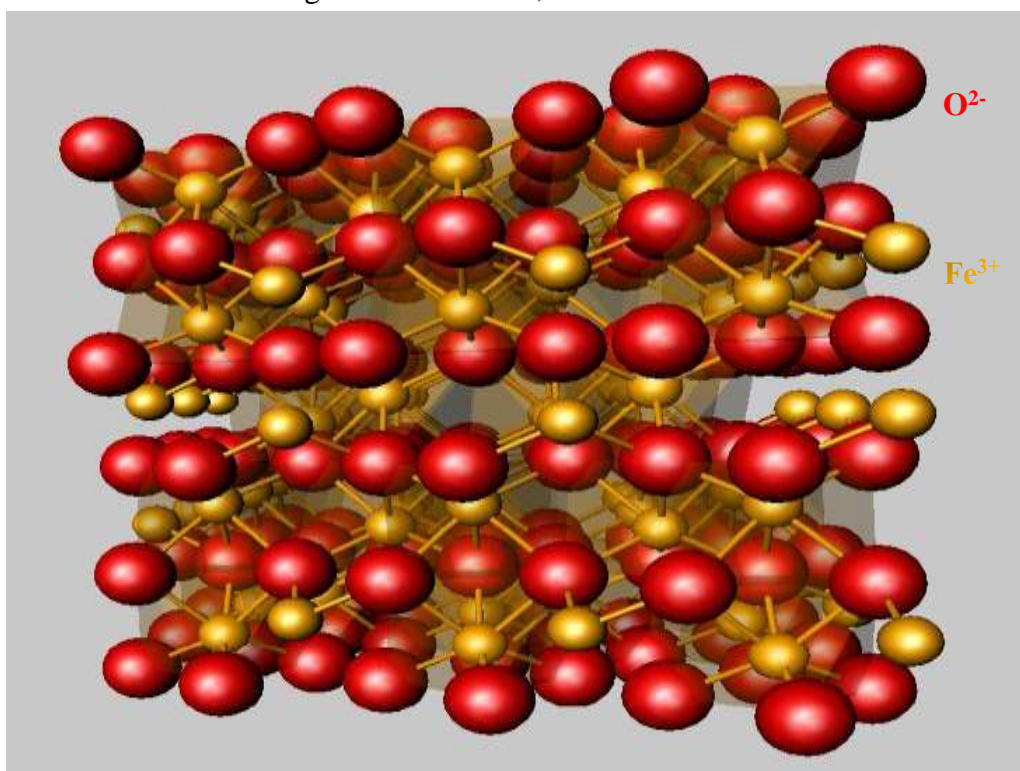
Figura 10: Célula unitária do óxido de ferro na fase hematita.



Fonte: Própria.

Há de se destacar, que a mesma é formada por pares de octaédricos (FeO₆) ligados, conforme Figura 11, e pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}c$, além conter íons (O²⁻) arranjados ao longo do plano cristalográfico (0 0 1) em sua estrutura hexagonal, ao passo que dois terços dos interstícios dos octaedros são ocupados pelos cátions (Fe³⁺) nos planos basais (0 0 1) (LIMA, 2010; MISHRA e CHUN, 2015) .

Figura 11: Hematita, estrutura cristalina.



Fonte: (COUCEIRO, 2004 *apud* MARIANO, 2014).

De acordo com Mishra e Chun (2015), a hematita é antiferromagnética a temperaturas inferiores a 260 K e ferromagnética fraca a temperatura ambiente, além de ser um semicondutor intrínscio de tipo n – atribuído ao excesso de íons Fe^{3+} na sua estrutura – com um E_g variando entre 2,0 a 2.2 eV, o que torna um material acessível para aplicações onde se utiliza o espectro da luz na região visível, podendo aproveitar 40% da irradiação solar. Além disso, é amplamente utilizado em muitos campos, como baterias de íon de lítio, sensores de gás (CHEN *et al.*, 2005), produção de hidrogênio, aplicações fotoeletroquímicas bem como fotocatalíticas (SOUZA *et al.*, 2009).

Hematita nanoestruturada foi agregada uniformemente em substrato de vidro, por meio da técnica *Reactive Spray Deposition Technology* (RSDT), e foi utilizada como eletrodo anódico para aumentar a cinética de armazenamento de lítio em pilhas. Por conseguinte, os eletrodos certificaram um desempenho eletroquímico notável em testes de meia célula, oferecendo uma alta capacidade de descarga – $1418,9 \text{ mAh.g}^{-1}$ no ciclo inicial. Assim, após 500 ciclos de carga e descarga não ocorreu mudança, revelando uma boa estabilidade (WANG *et al.*, 2018).

Qiu e colaboradores (2018) sintetizaram filmes finos de α - Fe_2O_3 através da rota hidrotermal, onde foram calcinados em temperaturas distintas, tais como: 550, 600 e 800 °C.

Conseqüentemente, seus desempenhos fotoeletroquímicos foram avaliados por meio de uma célula fotoeletroquímica irradiada por um simulador solar, contendo 1M de NaOH (pH = 13.6 a 25 °C, 50 mL) utilizando um filme de platina como contra eletrodo e Ag/AgCl como referência. Logo, foi observado que a amostra calcinada a 800 °C atingiu uma fotoatividade superior, pois sua densidade de corrente fotogerada foi de, aproximadamente, 1.036 mA.cm⁻², vinte vezes maior do que a de 550 °C. Os autores destacaram que uma das razões para tal resultado esteve correlacionado à cristalinidade das amostras, já que a calcinada a 800 °C dispôs um tamanho de cristalito de 52 nm ao passo que a de 600 °C possuía 31 nm. Logo, pôde-se averiguar que com o aumento da temperatura de calcinação, a amostra exibiu uma redução da resistência ao transporte das cargas fotogeradas (e⁻, h_{BV}⁺) para a superfície dos filmes produzidos, bem como da atenuação dentre o processo de recombinação das mesmas.

Por fim, Wang e Huang (2016) produziram nanoesferas de α - Fe₂O₃ por meio da técnica solvotermal usando etanol e água misturados como solventes, através da utilização de sais de sódio inorgânicos, e avaliaram suas atividades fotocatalíticas mediante a degradação do corante Rodamina B (RB) sob irradiação visível, por intermédio de uma lâmpada Xenon 300 W. Assim, adicionaram 10 mg de α - Fe₂O₃ em uma solução contendo 5 mg.L⁻¹, onde alíquotas foram retiradas em intervalos regulares, bem como centrifugadas e medidas as suas respectivas concentrações com o auxílio da espectrofotometria UV-Vis. Nessa conformidade, aferiram que a amostra sintetizada com NaCl degradou 32% do RB no período de 360 minutos, ao passo que a sintetizada com NaBr degradou 88% do corante no mesmo intervalo de tempo.

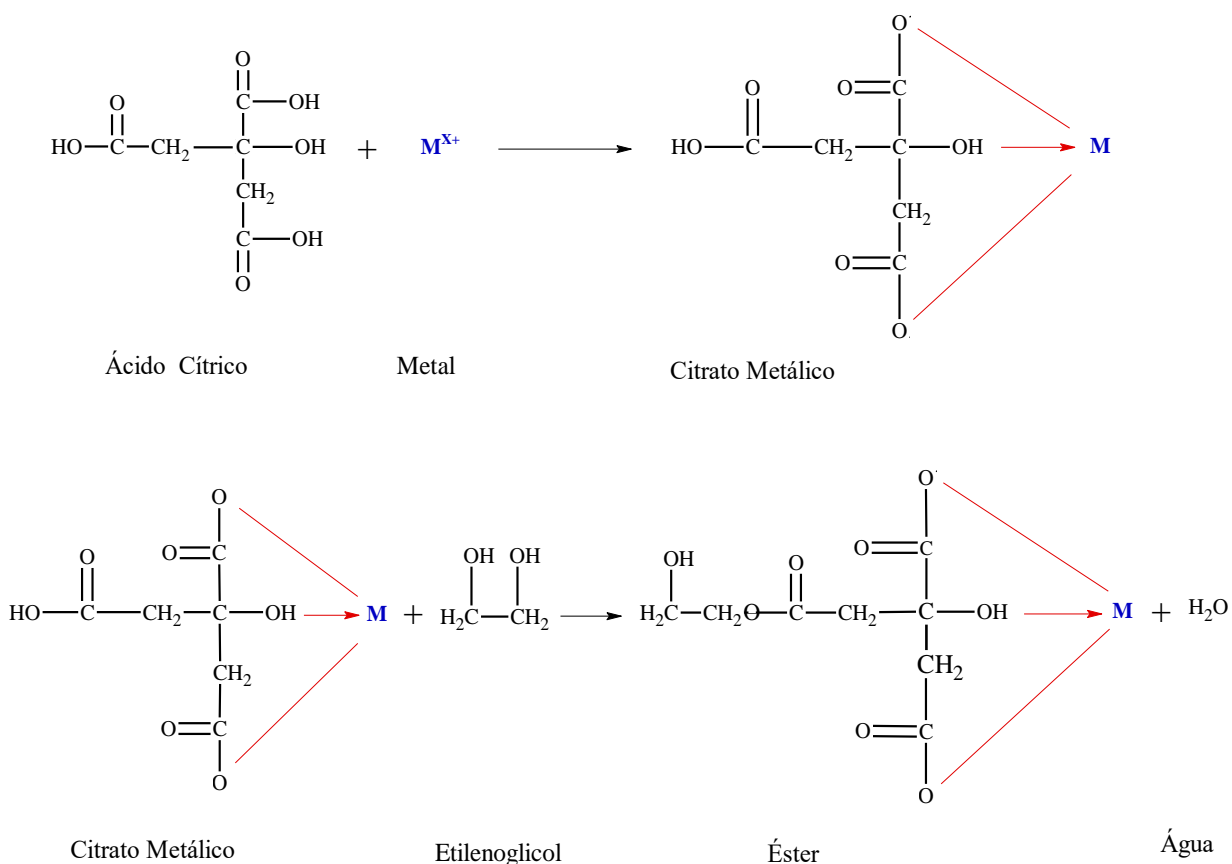
Uma questão a se levantar, é que a performance fotocatalítica do óxido de ferro, principalmente na fase hematita, se limita por certos fatores, tais como, a alta taxa de recombinação de elétrons (e⁻) e lacunas (h_{BV}⁺), curto comprimento de difusão das h_{BV}⁺, oscilando entre 2 a 4 nm, e má condutividade (MISHRA e CHUN, 2015). Muitas tentativas foram realizadas por pesquisadores para superar essas anomalias do Fe₂O₃, como diminuir a taxa de recombinação, e aumentar a sua condutividade por intermédio da dopagem de metais, objetivando melhorar a capacidade de transferência de carga (KATZ *et al.*, 2012). Dessa forma, uma maneira de melhorar a sua performance, principalmente no tocante a degradação de poluente orgânicos ocorre pela adição de H₂O₂ sob irradiação a luz visível, aumentando a taxa de geração de radicais hidroxilas conforme descrito anteriormente.

3.6 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS – PECHINI

O método precursores polimérico é um dos mais utilizados para produção de óxidos mistos, como o Fe_2O_3 . Essa rota é considerada bastante promissora, uma vez que não é agressiva ao meio ambiente e de fácil operação, além de se destacar pelo preciso controle estequiométrico e baixo custo. Isso se deve aos reagentes utilizados, que são geralmente econômicos, e o uso de equipamentos menos sofisticados (JEZINI, 2015).

Essa rota utiliza a capacidade que alguns ácidos orgânicos, tal como o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), possuem para formação de quelatos ácidos com vários cátions sob agitação e aquecimento a temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$, por meio da mistura de sais metálicos com o ácido cítrico. Os quelatos em contato com o poliálcool – como o etilenoglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) – reagem formando éster orgânico e água como produtos conforme a Figura 12.

Figura 12: Mecanismos envolvidos no método de Pechini.



Fonte: (Veroneze, 2011)

A temperatura de 110 °C ocorre uma reação de poliesterificação, formando um sol homogêneo – dispersão de partículas coloidais estável em fluido – em que os íons metálicos estão uniformemente distribuídos por toda a matriz orgânica. Aquecendo-se esse sol a 250 °C, remove-se o excesso de solventes, dessa forma, uma resina polimérica sólida intermediária onde os íons metálicos são “congelados” é formada. Assim, por meio da posterior calcinação, acima de 400 °C, os constituintes orgânicos são eliminados e obtém-se a fase cerâmica desejada. Essa síntese é particularmente interessante quando se deseja a obtenção de materiais com alta cristalinidade e controlada distribuição dos constituintes na rede cristalina (MOURÃO e MENDONÇA, 2009).

Wu e Wang (2011) sintetizaram nanopartículas de Fe₂O₃ pelo método Pechini sol-gel, utilizando ácido cítrico e polietilenoglicol 6000 como agentes quelantes, e obtiveram tamanho uniformes de 30 nm, calcinando a 600 °C. Já, Mirzaei e colaboradores (2016) utilizaram essa rota para obtenção de nanopartículas de α - Fe₂O₃, calcinando a uma temperatura de 550 °C por 3 horas, assim como investigaram as suas propriedades elétricas e sensoriais em relação ao etanol a uma temperatura de 225 °C, e foi constatada uma aceitável sensibilidade com uma boa estabilidade elétrica, sugerindo que é um material de sensor propício para detecção de etanol. A hematita (α - Fe₂O₃) também foi preparada por essa técnica, e obteve-se uma morfologia similar a microflores, observada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde se aferiu uma excelente atividade fotocatalítica para a degradação do corante alaranjado de metila (ALAGIRI e HAMID, 2014).

Em contrapartida, essa rota de síntese apresenta como grande desvantagem a ausência de controle sobre a morfologia das partículas. Além disso, a decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir um aquecimento adicional, devido à combustão, levando à formação de aglomerados (JEZINI, 2015).

Capítulo 4
METODOLOGIA

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse tópico, será descrito como se procederam as sínteses das nanopartículas de óxido de ferro, as caracterizações físico-químicas empregadas para identificá-las, bem como os procedimentos os quais foram realizados para a realização dos testes de degradação do corante Azul de Metileno.

4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO

As nanopartículas de Fe_2O_3 foram sintetizadas através do método de Pechini no Laboratório de Geotecnia, localizado na Universidade Federal do Amazonas. Os reagentes nitrato de ferro nanohidratado, ácido cítrico e etilenoglicol – descritos na Tabela 03 – foram utilizados em uma proporção molar de 1:3:12, respectivamente, mediante agitação magnética em banho ultratermostático (Fabricante: QUIMIS, Código: Q214S2) a 65 °C no intervalo de 60 minutos para obtenção de uma completa homogeneização dos reagentes.

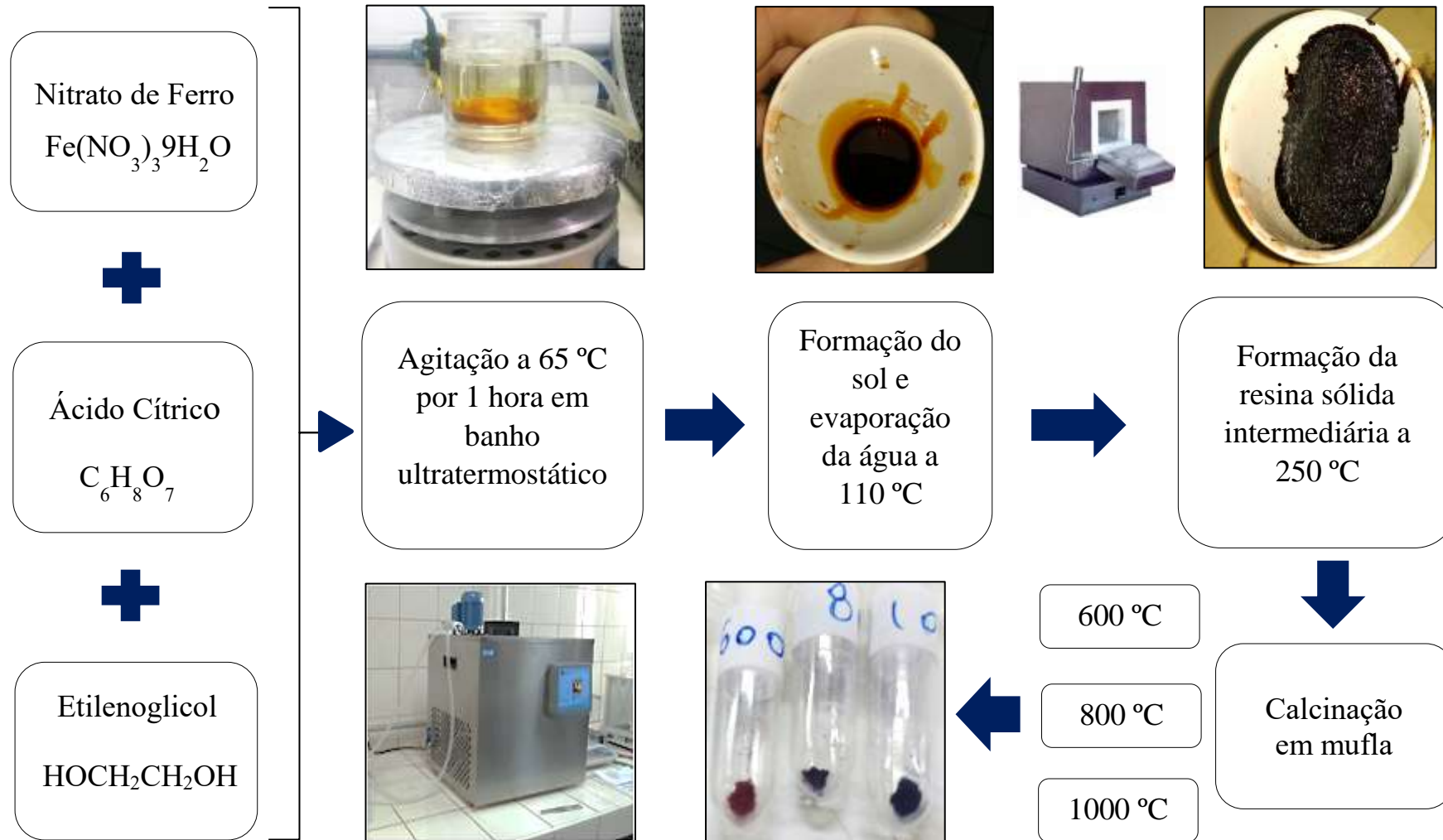
Tabela 03 – Reagentes utilizados nas sínteses de Fe_2O_3 pelo método de Pechini.

Reagente	Fórmula química	Marca	Grau de pureza
Nitrato de Ferro nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrick	> 99%
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Nuclear	> 99%
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Merck	> 99,5%

Fonte: Própria.

A partir disso, foi alcançada a formação do “sol” através da evaporação da água a 110 °C por 1 hora, seguida de aquecimento em mufla a 250 °C por 2 horas. Esse procedimento foi repetido três vezes com destino à calcinação a três temperaturas diferentes (600, 800 e 1000 °C), conforme pode ser verificado na Figura 13.

Figura 13: Fluxograma da rota de síntese.



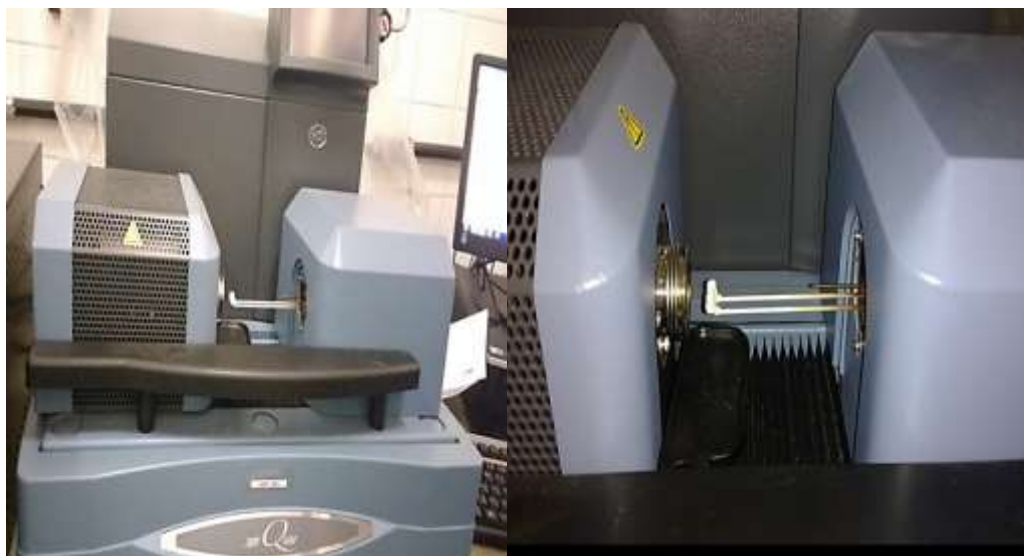
Fonte: Própria.

4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS

4.2.1 Termogravimetria

A análise termogravimétrica possibilita examinar a estabilidade térmica de amostras sintetizadas, mediante as possíveis perdas de massa dos constituintes voláteis e com baixa resistência térmica presentes nas mesmas. As curvas de TGA/DTG, obtidas por meio da decomposição da resina polimérica intermediária, foram plotadas em um analisador térmico simultâneo DSC-TGA da TA Instruments (modelo SDT 6000), Figura 14, em atmosfera de gás nitrogênio (N_2) com fluxo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura final de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Foi utilizado um cadinho de alumina e aproximadamente 10 mg da amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Amazônicos e Compósitos / LAMAC localizado na Faculdade de Tecnologia da UFAM.

Figura 14: Analisador térmico SDT Q600.

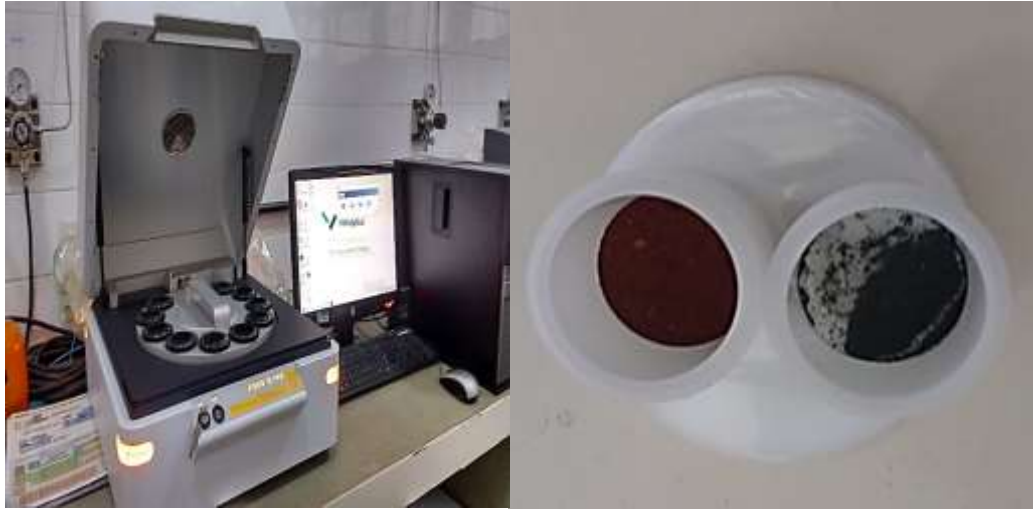


Fonte: Própria.

4.2.2 Análise da composição química elementar

A investigação dos constituintes químicos por Fluorescência de Raios X (FRX) permite tanto a determinação qualitativa quanto quantitativa dos vários elementos químicos presentes em uma determinada amostra. Nessa conformidade, as análises foram determinadas utilizando um Espectrômetro PANalytical, modelo EPSILON 3 XL, com tensão máxima de 50 kV e corrente máxima de 3 mA , empregando o Gás Helio (He) a uma pressão de 10 atm ou 10 kgf/cm^2 , Figura 15, localizado no Laboratório de Ensaios Físico-Químicos da UFAM.

Figura 15: Espectrômetro PANalytical, modelo EPSILON 3 XL.



Fonte: Própria.

4.2.3 Difração de Raios X, método do pó

A difratometria de Raios X é uma das técnicas mais utilizadas nos estudos de materiais sólidos, pois permite caracterizar as fases cristalinas, bem como determinar os respectivos parâmetros de redes e tamanhos de cristalitos. Nesse caso, os difratogramas das amostras foram registrados em um difratômetro de pó PANalytical, modelo DRX-Empyrean com a radiação de cobre (Cu), $K\alpha$ (1,5418 nm; 40,0 kV; 30,0 mA) com taxa de varredura (2θ) de 5 a 75°, a 2 °. min^{-1} e passo de 0.02 °. O equipamento, Figura 16, se situa no Laboratório de Materiais (LabMat) pertencente ao Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da UFAM.

Figura 16: Difratômetro PANalytical, modelo DRX-Empyrean.



Fonte: Própria.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações a respeito da morfologia superficial dos materiais. Dessa forma, as microimagens das amostras foram registradas por meio do microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo LEO435VP, conforme a Figura 17. Todas as amostras foram preparadas em suporte *stubs* sobre cola de prata e posteriormente foram recobertas com fina camada de ouro em evaporador Balzer SCD 050. As análises foram realizadas no Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica do Instituto nacional de Pesquisa da Amazônia – INPA.

Figura 17: Microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo LEO435VP.



Fonte: Própria.

4.2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho permite obter informações relacionadas aos grupos funcionais presentes nas amostras de interesse. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram adquiridos por intermédio de um espectrômetro FTIR Thermo Scientific, modelo Nicolet IR 200, com faixa espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} e 32 varreduras. Todas as amostras foram misturadas com KBr na proporção 1:100 e prensadas em forma de discos de pastilhas. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Infravermelho (LABIV) localizado na Central Analítica da UFAM.

Figura 18: Espectrômetro FTIR Thermo Scientific, modelo Nicolet IR 200.



Fonte: Própria.

4.2.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa – ERD

A técnica de caracterização por espectroscopia de reflectância difusa (UV-Vis) fornece informações a respeito da estrutura eletrônica de um determinado material, por intermédio da incidência de radiação eletromagnética nas espécies metálicas e orgânicas presentes no mesmo. Dessa forma, as medidas foram realizadas por meio de um Espectrofotômetro Shimadzu UV, com esfera integradora UV 2400, localizado no laboratório I-113 do instituto de Química da Unicamp, assim foi possível à obtenção de espectros de absorção de compostos nas regiões UV, visível e infravermelho do espectro eletromagnético.

Figura 19: Espectrofotômetro Shimadzu UV 2450.



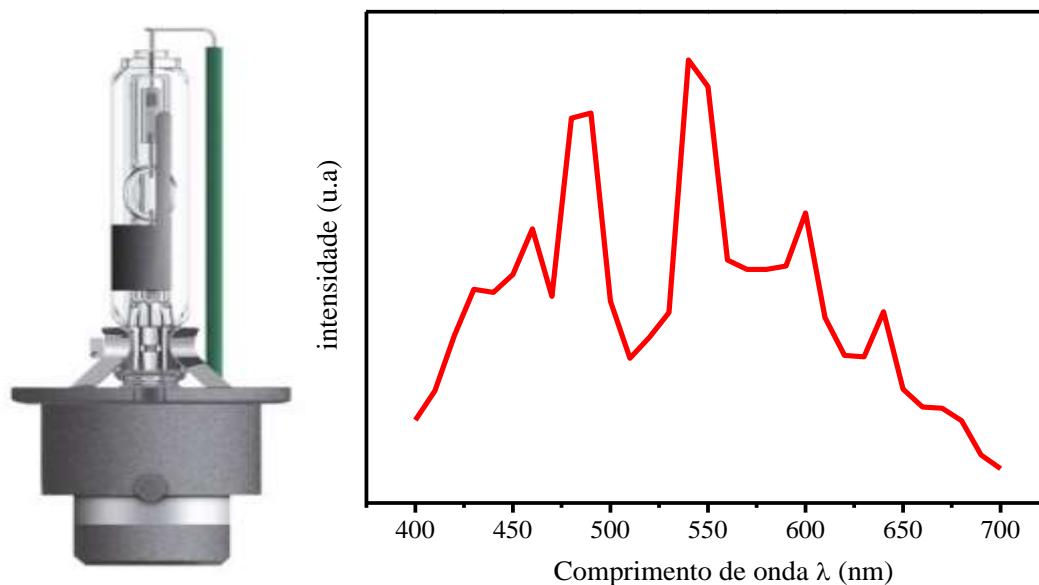
Fonte: Própria.

4.3 AVALIAÇÕES DAS ATIVIDADES DE DEGRADAÇÃO

4.3.1 Experimentos das reações Foto-Fenton heterogêneo e Fotólises

Os testes de degradação do composto orgânico AM foi realizado mediante uma lâmpada Xenon 35 W a qual emite radiação no espectro visível da luz (400-700 nm), conforme pode ser ratificado na Figura 20.

Figura 20: Espectro de radiação da lâmpada Xenon 35 W.



Fonte: Própria.

Além disso, foi utilizado 40 mL de AM a 10 mg.L^{-1} em pH neutro, alterando a concentração de H_2O_2 (Pureza Absoluta: 35%) em torno de 0 a 1% do volume do poluente em estudo, empregando uma massa fixa de 20 mg de Fe_2O_3 . A Tabela 04 destaca algumas informações tanto de AM quanto H_2O_2 .

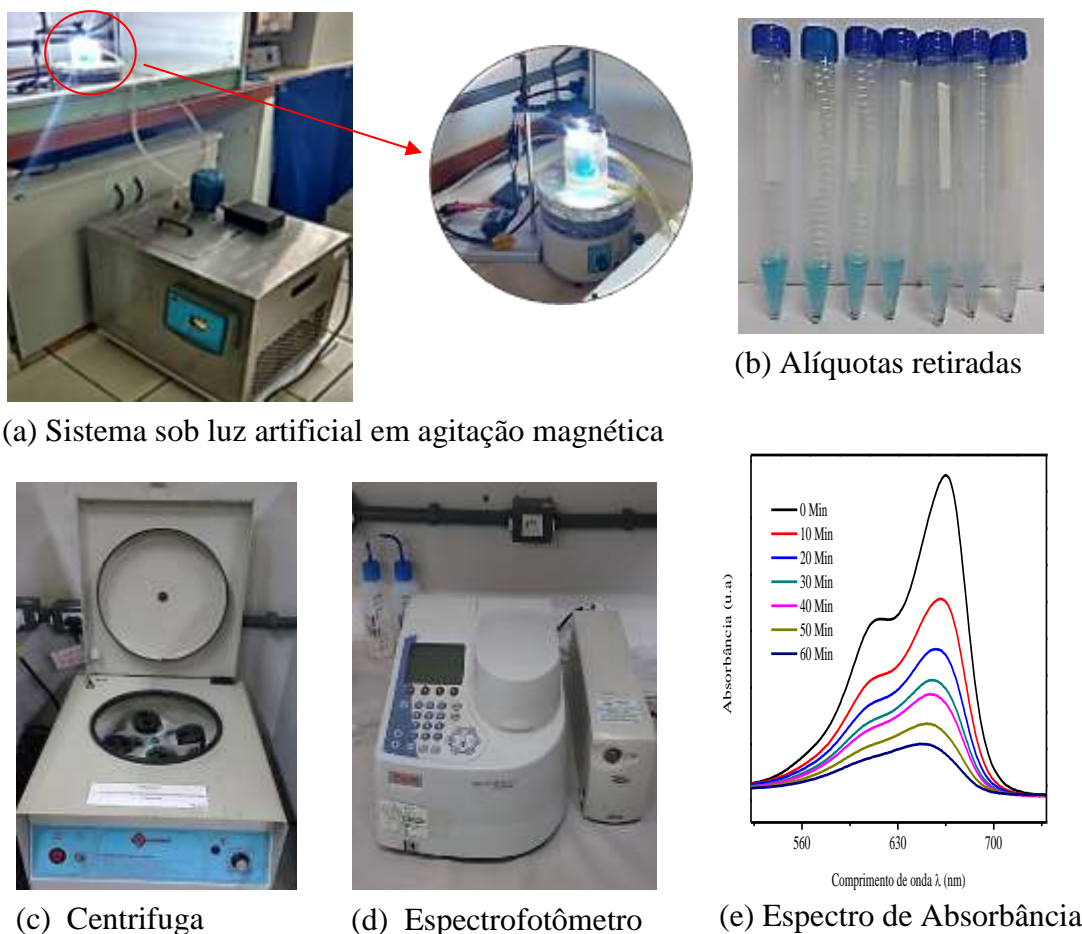
Tabela 04 – Reagentes utilizados nos testes de degradação.

Reagente	Fórmula química	Marca	P.M (g/mol)
Azul de Metileno	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}_3\text{H}_2\text{O}$	Nuclear	373,92
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	Nuclear	34,01

Fonte: Própria.

Inicialmente, o sistema foi agitado durante 30 minutos na ausência de luz, período que ocorre a adsorção-dessorção do AM na superfície do fotocatalisador. Após esse intervalo, o sistema permaneceu sob luz artificial posicionada na região central do béquer a 32 °C – temperatura controlada por meio de banho ultratermostático. Nessa configuração, foram retiradas alíquotas de 1,5 mL no intervalo de 10 em 10 minutos no período de 1 hora. Em seguida, foram centrifugadas e analisadas utilizando o espectrofotômetro UV-Vis, Genesys (Modelo 10S) na faixa de varredura entre 400 a 800 nm, examinando o espectro de absorção do AM conforme pode ser verificado na Figura 21.

Figura 21: Fluxograma representativo dos experimentos de degradação.



Fonte: Própria.

O procedimento realizado nos experimentos de fotólises foram similares, porém sem a presença do fotocatalisador, e somente variando o volume de H_2O_2 , que por sua vez possui uma respectiva concentração de H_2O_2 , conforme pode ser verificado na Tabela 05.

Tabela 05 – Concentrações de H₂O₂ utilizadas nos experimentos de degradação.

Porcentagem (%)	Volume de H ₂ O ₂	Concentração (mM)
0	0 µL	0
0,25	100 µL	37,04
0,50	200 µL	74,09
0,75	300 µL	111,12
1	400 µL	148,16

Fonte: Própria.

O cálculo das concentrações do AM foi realizado através de uma curva de calibração explícita na Figura 22, construída por meio de soluções conhecidas do corante AM, onde foi possível obter a Equação 24, que descreve a relação das absorvâncias medidas com suas respectivas concentrações.

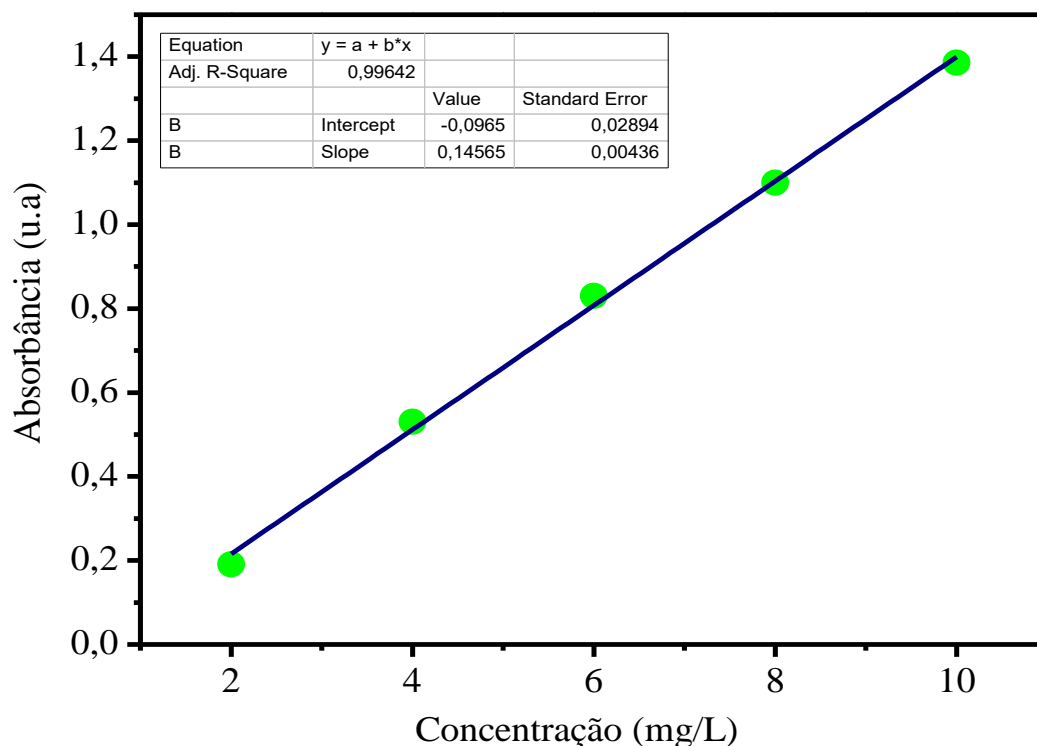
$$y = 0,1456x - 0,0965 \quad (24)$$

Onde:

y – Representa a absorvância medida correspondente à concentração de AM;

x – Valor da concentração da solução de AM.

Figura 22: Curva de calibração.



Fonte: Própria.

Por sua vez, a eficiência dos experimentos de degradação (EF%) foi calculada em função do tempo das alíquotas retiradas, conforme está explícito na Equação 25, em que (C_0) representa a concentração inicial e (C_T) após determinado tempo de irradiação.

$$EF \% = \left(\frac{C_0 - C_T}{C_0} \right) \times 100\% \quad (25)$$

Além disso, o estudo cinético dos experimentos tanto da fotocatalise heterogênea quanto das reações Foto-Fenton heterogêneo foi realizado utilizando a cinética de 1º Ordem, pois de acordo com Ong e colaboradores (2013), é viável assumir que a concentração instantânea de $HO\bullet$ é uma constante, dessa forma a degradação do composto orgânico segue o modelo de Langmuir Hinshelwood (L-H), e são expressas nas Equações 26 e 27.

$$\frac{dC}{dT} = \underbrace{K \times C_{HO\bullet}}_{K_{ap}} \times C = K_{ap} \times C \quad \therefore \ln \left(\frac{C_0}{C_T} \right) = (K_{ap}) \times T \quad (26)$$

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_T} \right) = (K_{ap}) \times T \quad (27)$$

Em que:

C_0 – Concentração inicial;

C_T – Concentração medida no intervalo de tempo conhecido;

T – Tempo de irradiação em minutos;

K_{ap} – Constante aparente ou cinética da velocidade de reação (min^{-1}), que representa a inclinação da reta.

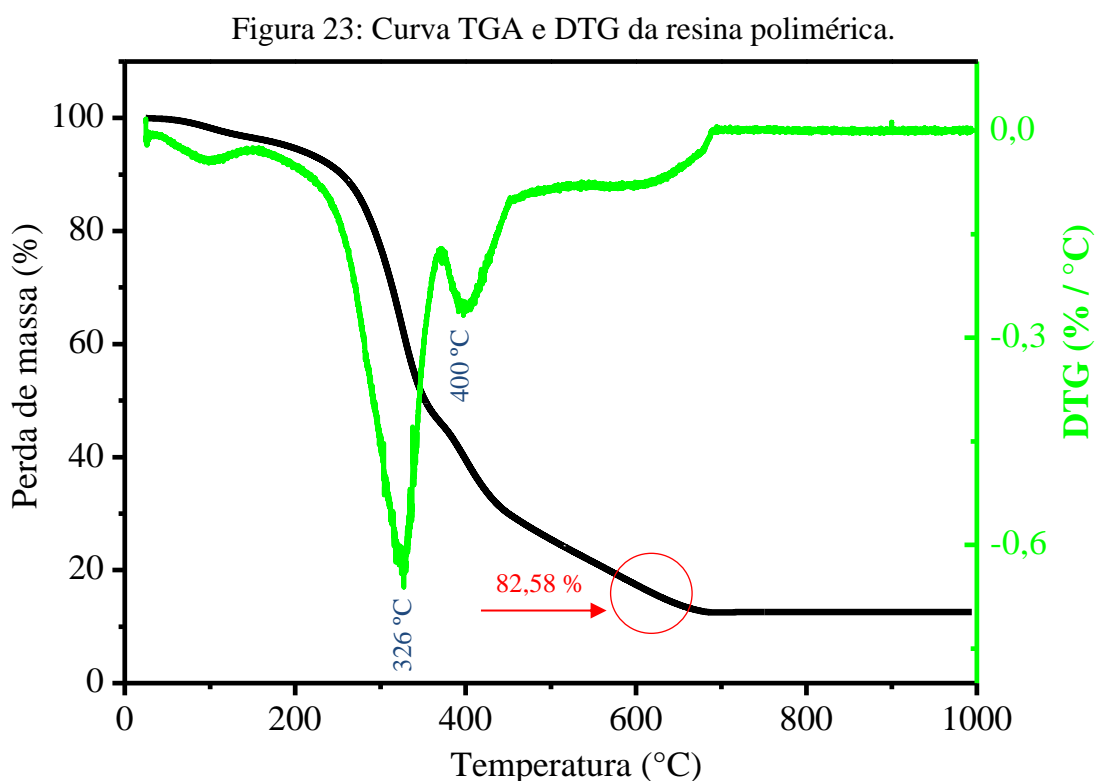
Capítulo 5
RESULTADOS E
DISCUSSÕES

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse respectivo capítulo destaca os resultados obtidos por meio da metodologia aplicada tanto para as caracterizações físico-químicas quanto para os experimentos de degradação.

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA

Mediante a Termogravimetria (TGA) e sua derivada (DTG), foi possível examinar e determinar as perdas de massa – em função do aumento da temperatura – da resina polimérica intermediária, a qual é obtida anterior ao processo de calcinação, sendo assim, a análise foi realizada utilizando 10 mg da amostra no intervalo de 25 a 1000 °C. A Figura 23 destaca a curva TGA, na qual é possível notar que a amostra perdeu aproximadamente 82,58% de massa ao atingir a temperatura de 600 °C, devido à evaporação de água adsorvida na sua superfície, bem como da decomposição da matéria orgânica presente na mesma proveniente do poliéster formado na síntese (DAVAR *et al*, 2016), informações que podem ser reforçadas através dos picos detectados em 326 e 400 °C da curva DTG.



Fonte: Própria.

Além disso, na Figura 23, percebe-se uma mudança praticamente imperceptível da inclinação da curva TGA no intervalo de 800 a 1000 °C, onde se constatou uma perda de massa de 87,40% e 87,41% respectivamente. Dessa forma, é possível inferir que a partir da

temperatura de 600 °C, ocorre a eliminação dos resíduos orgânicos até então presentes na amostra, de modo que acima de 700 °C não há mais consumo significativo na mesma, restando somente a fase cerâmica desejada (α - Fe_2O_3).

5.2 ANÁLISE DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A Fluorescência de Raios X por energia dispersiva se baseia na detecção e medida dos Raios X característicos emitidos pelos elementos químicos presentes em um determinado material. Assim, a partir dessa técnica foi possível realizar tanto uma análise quantitativa como qualitativa dos principais compostos químicos – alguns deles ponderados sob a forma de óxidos no equipamento utilizado – que compõem as amostras sintetizadas. Logo, foram realizadas as análises para aquelas calcinadas nas temperaturas de 600 °C e 1000 °C, conforme pode ser verificados nas Tabelas 06 e 07.

Tabela 06 – Compostos químicos encontrados na amostra calcinada a 600 °C.

Compostos	Al_2O_3	P_2O_5	CaO	Cr	Fe_2O_3	Ag	Pt
Concentração	0,065%	0,005%	0,106%	0,045%	99,034%	0,049%	0,006%

Fonte: Própria.

Tabela 07 – Compostos químicos encontrados na amostra calcinada a 1000 °C.

Compostos	Al_2O_3	P_2O_5	CaO	Cr	Fe_2O_3	Ag	Pt
Concentração	0,090%	0,385%	0,122%	0,049%	99,311%	0,063%	0,001%

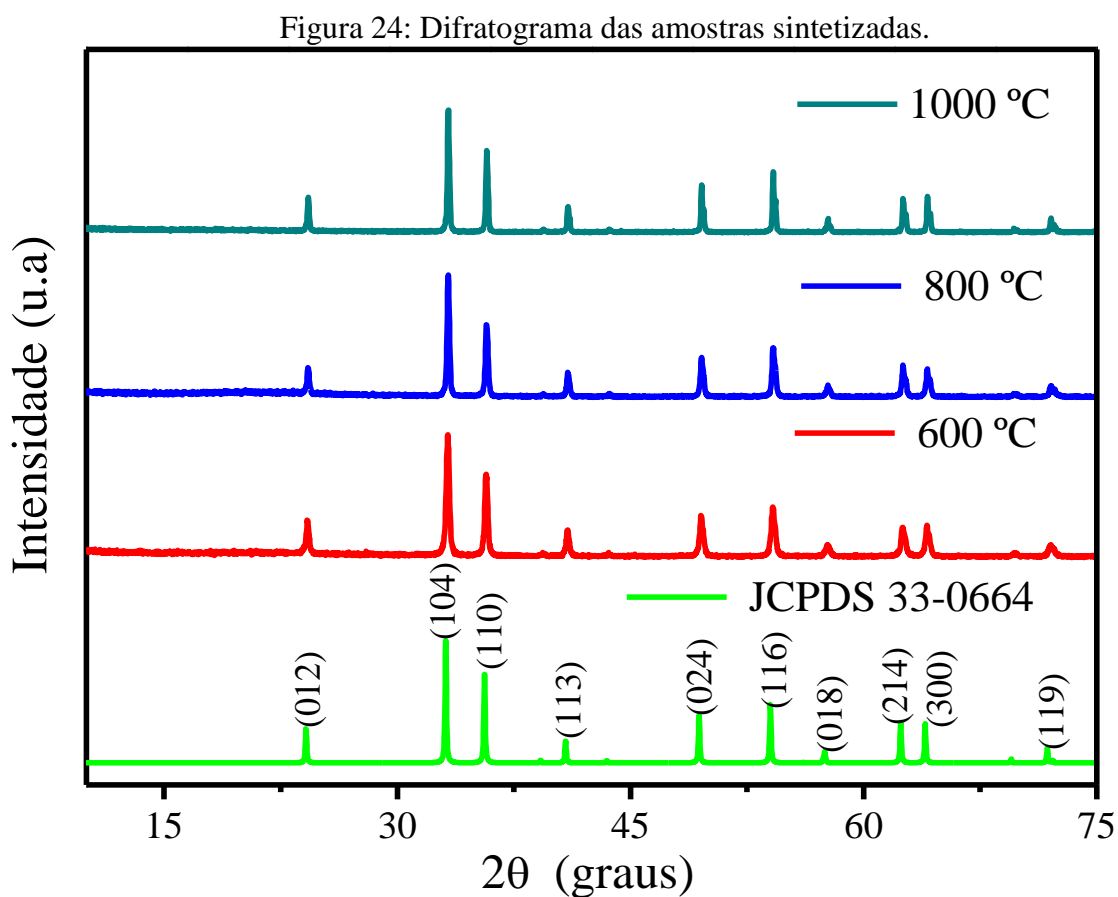
Fonte: Própria.

Por conseguinte, baseado nos dados contidos nas Tabelas 06 e 07 é permitido atentar, com base nas estimativas do equipamento, que o composto químico predominante é o óxido de ferro (Fe_2O_3). De forma que a amostra calcinada a 600 °C possui uma concentração equivalente a 99,034 %, ao passo que a de 1000 °C contém 99,311 % de Fe_2O_3 na sua composição, mostrando uma pureza bastante significativa bem como a eficiência da síntese utilizada. Além disso, esses valores estão em consonância com as informações contidas nas

curvas TGA e DTG, pois de acordo com as mesmas o aumento da temperatura de calcinação proporciona a formação do óxido metálico desejado devido a eliminação de resíduos orgânicos, aumentando a pureza do material sintetizado. Essas informações podem ser confirmadas através da técnica de difração de Raios X.

5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As amostras calcinadas a 600, 800 e 1000 °C foram submetidas à análise de DRX com destino a identificá-las e estudar suas propriedades estruturais. À vista disso, a Figura 24 apresenta os padrões, na mesma escala de intensidade, de DRX obtidos.



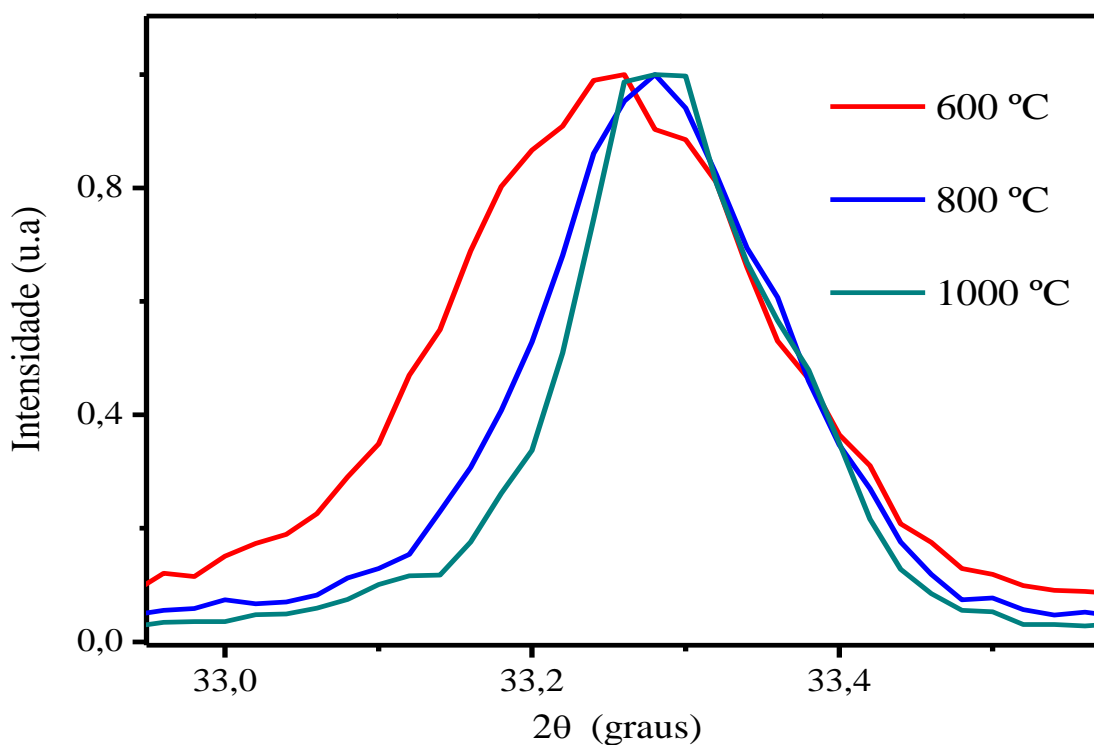
Fonte: Própria.

É razoável identificar picos de difração com intensidades e posições (2θ) aproximados, evidenciando indícios que não ocorreram variações significativas na estrutura do material desejado com o aumento da temperatura de calcinação. Assim, o padrão utilizado para o reconhecimento da fase cristalina pretendida foi extraído da base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Por conseguinte, a ficha cristalográfica 33-0664

a qual pertence ao óxido de ferro na fase hematita (α - Fe_2O_3), foi condizente às amostras sintetizadas, conforme pode ser verificado na Figura 24. De sorte que, foi possível extrair os índices de Miller referentes aos planos cristalográficos com os seus respectivos ângulos de difração de Bragg.

Além disso, é lícito constatar na Figura 24, que o pico mais intenso das amostras está orientado na direção do plano cristalino (1 0 4). Então, para realizar algumas conjecturas estruturais, foi realizada a normalização dos gráficos no intervalo de 0 a 1. Dessa forma, pode-se atentar, na Figura 25, diferenças em relação aos deslocamentos dos picos.

Figura 25: Picos na direção (1 0 4), $2\theta \approx 33,26^\circ$.



Fonte: Própria.

Assim sendo, constata-se uma diferença muito estreita de intensidade, quase imperceptível, e uma defasagem entre os mesmos. Existem alguns fatores que podem influenciar para o deslocamento da posição de pico das amostras em pó, tais como; a estrutura do cristal, parâmetros de rede da célula unitária bem como os procedimentos experimentais utilizados na técnica de DRX. Além disso, é possível atentar que a amostra calcinada a 600 °C possui um pico mais alargado ao passo que a de 1000 °C, possui pico mais estreito, indicando que é um material mais cristalino.

Dessa forma, foi realizado o cálculo do tamanho médio de cristalito ($d_{(h k l)}$) dos materiais, o qual pode ser definido como a dimensão do ordenamento onde existe um arranjo

crystalino em uma determinada direção cristalográfica que difrata coerentemente, ou seja, obedece à lei de Bragg (CASTRO, 2007). Assim, o $d_{(hkl)}$ foi determinado a partir da Equação de Debye-Scherrer.

$$d_{(hkl)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (28)$$

Em que:

$d_{(hkl)}$ – Tamanho médio do cristalito, h, k e l representam os índices de miller;

K – Constante de Scherrer, adotado 0,94;

λ – Comprimento de onda da radiação de Cobre (Cu) 0,15418 nm;

β – largura de meia-altura do pico de difração (FWHM);

θ – Ângulo de difração em graus (ângulo de Bragg).

Portanto, o cálculo de $d_{(hkl)}$ foi realizado para os 10 picos mais intensos identificados nos difratogramas. As Tabelas 08, 09 e 10 apresentam os resultados obtidos para as amostras calcinadas a 600, 800 e 100 °C, respectivamente.

Tabela 08 – Cálculo de $d_{(hkl)}$ da amostra calcinada a 600 °C.

Índices de Miller	2 θ (graus)	FWHM	Tamanho médio de cristalito (nm)
(012)	24,2104°	0,2038	41,66
(104)	33,2237°	0,2273	38,11
(110)	35,6946°	0,2043	42,68
(113)	40,9317°	0,1801	49,20
(024)	49,5307°	0,2094	43,66
(116)	54,1361°	0,2367	39,38
(018)	57,6602°	0,2738	34,61
(214)	62,5012°	0,2147	45,23
(300)	64,0669°	0,2245	43,62
(119)	72,0000°	0,2628	39,05
Média aritmética			40,84

Fonte: Própria.

Tabela 09 – Cálculo de $d_{(hkl)}$ da amostra calcinada a 800 °C .

Índices de Miller	2θ (graus)	FWHM	Tamanho médio de cristalito (nm)
(012)	24,2456°	0,1617	52,50
(104)	33,2590°	0,1610	53,81
(110)	35,7298°	0,1687	51,70
(113)	40,9643°	0,1672	53,00
(024)	49,5643°	0,1775	51,51
(116)	54,1747°	0,1806	51,63
(018)	57,6923°	0,2381	39,80
(214)	62,5314°	0,1809	53,69
(300)	64,0931°	0,1825	53,67
(119)	72,0470°	0,2006	51,17
Média aritmética			52,68

Fonte: Própria.

Tabela 10 – Cálculo de $d_{(hkl)}$ da amostra calcinada a 1000 °C.

Índices de Miller	2θ (graus)	FWHM	Tamanho médio de cristalito (nm)
(012)	24,2583°	0,1287	65,97
(104)	33,2698°	0,1241	69,81
(110)	35,7465°	0,1307	66,73
(113)	40,9749°	0,1233	71,87
(024)	49,5810°	0,1205	75,88
(116)	54,1852°	0,1256	74,24
(018)	57,7059°	0,1344	70,52
(214)	62,5451°	0,1316	73,81
(300)	64,1109°	0,1251	78,30
(119)	72,0474°	0,1310	78,36
Média aritmética			73,28

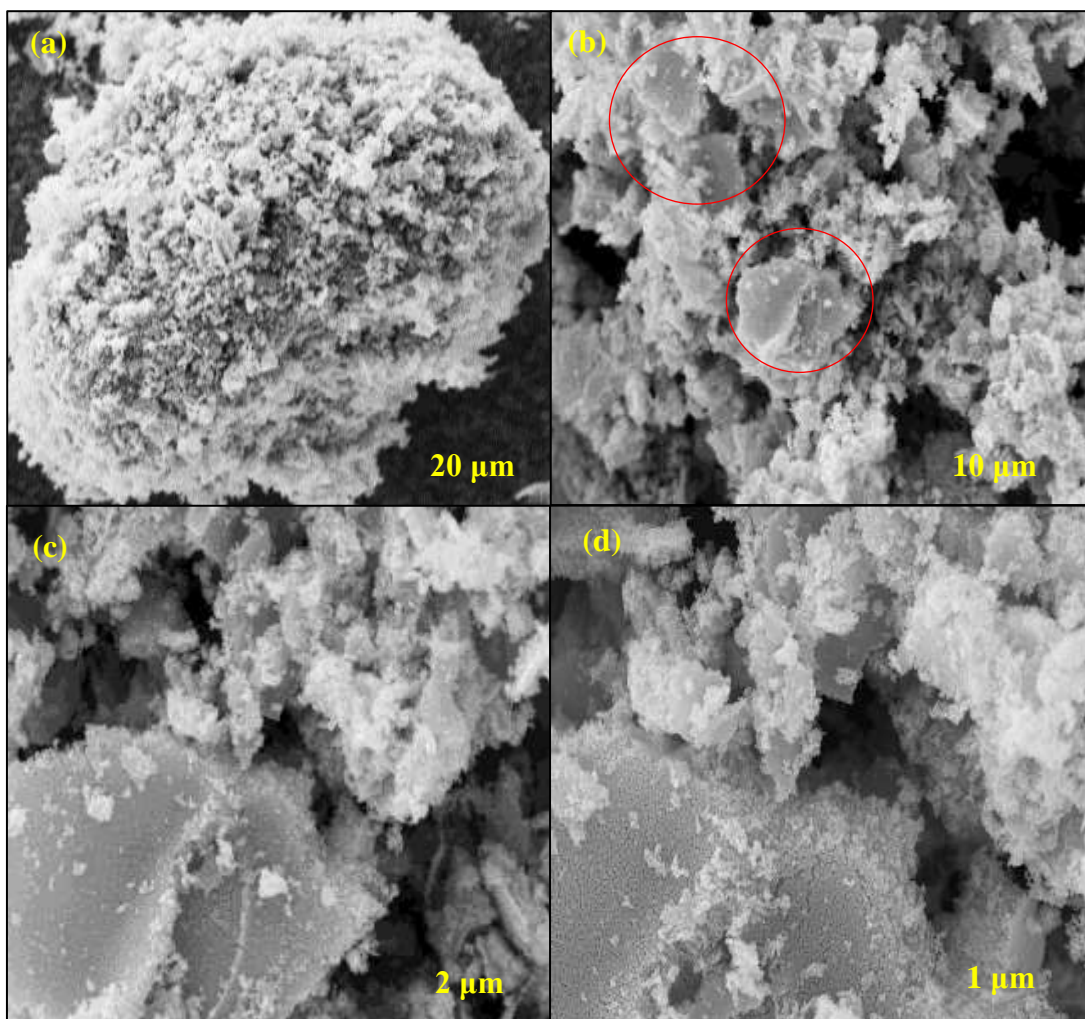
Fonte: Própria.

Dessa forma, observa-se que amostra calcinada a 600 °C apresenta um tamanho médio de 40,84 nm, ao passo que a de 800 °C e 1000 °C possuem tamanhos médios de 52, 68 nm e 73, 28 nm respectivamente. Assim, constata-se que o aumento da temperatura de aquecimento na síntese empregada amplia o valor de $d_{(hkl)}$ – para o óxido específico – e conseqüentemente a cristalinidade do material.

5.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS

Com base nas micrografias adquiridas das amostras de α - Fe₂O₃, foi permissível visualizar suas morfologias, bem como identificar as suas diferenças por meio da alteração da temperatura na síntese utilizada. Isto posto, pôde-se aferir o MEV da hematita obtida a 600 °C na Figura 26.

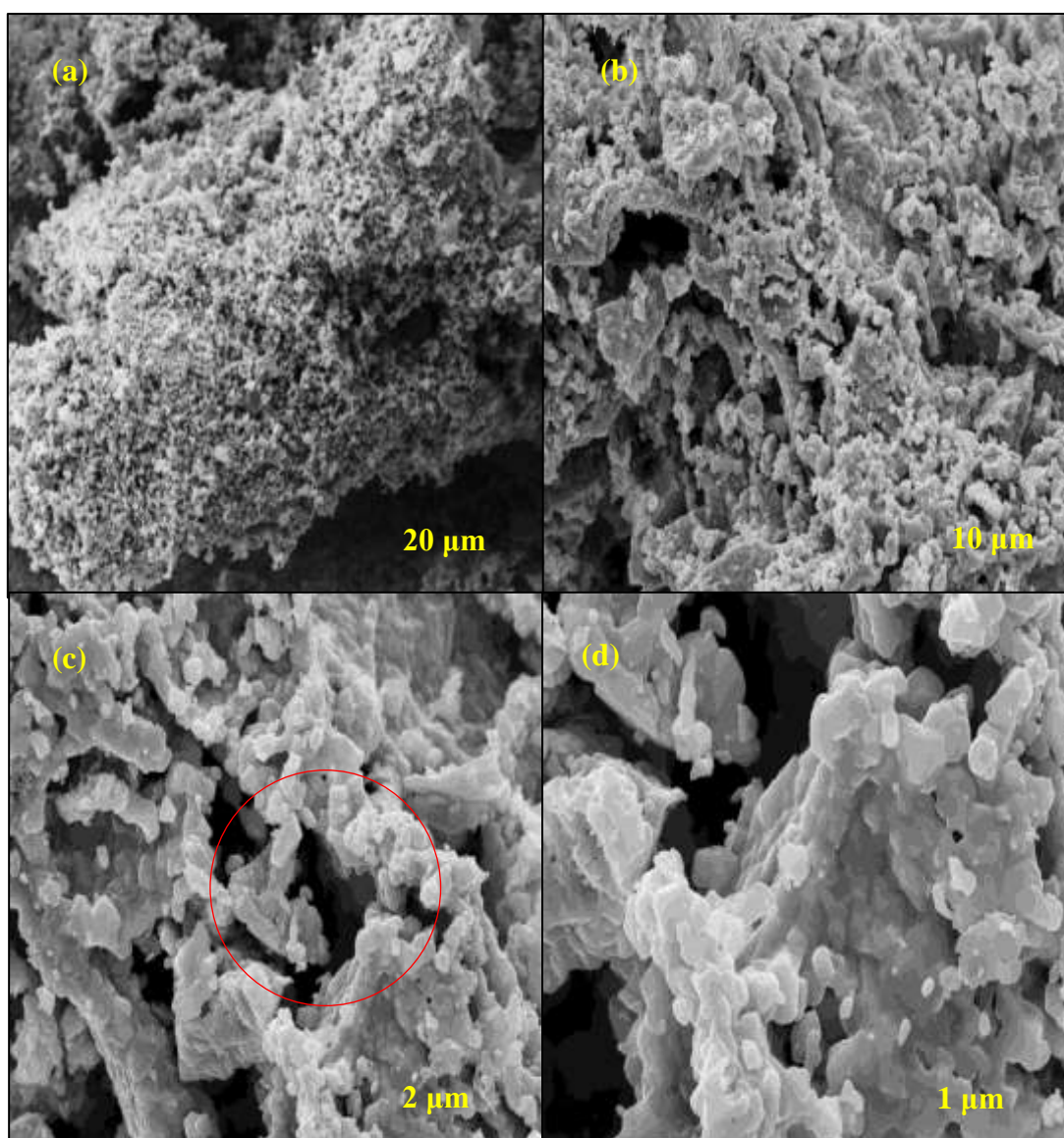
Figura 26: Morfologia da espécime calcinada a 600 °C. (a) Magnitude de alcance 500 X, (b) 3.000 X, (c) 10.000 X, e (d) 20.000 X.



Fonte: Própria.

À vista disso, é viável atentar a presença de particulados aglomerados na Figura 26, característica da síntese de Pechini devido ao seu processo de combustão. Além disso, nota-se na Figura 26 (b), a presença de algumas partículas que possuem formas geométricas indefinidas, evidenciando resquícios de produtos orgânicos ainda presentes nessa amostra conforme foi discutido nas curvas TGA e DTG. As Figuras 27 e 28 destacam as amostras calcinadas a 800 e 1000 °C, respectivamente.

Figura 27: Morfologia da espécime calcinada a 800 °C. (a) Magnitude de alcance 500 X, (b) 3.000 X, (c) 10.000 X, e (d) 20.000 X.

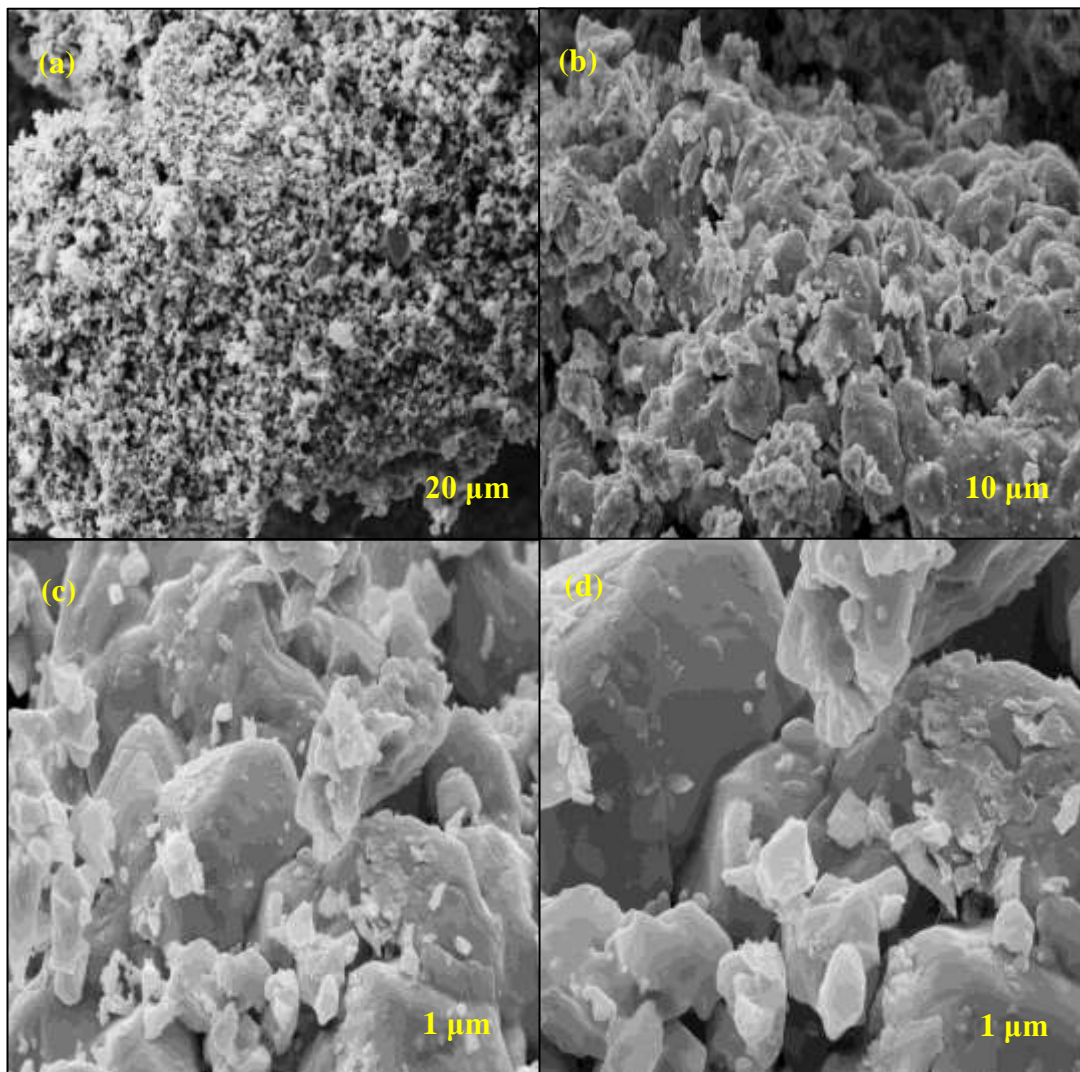


Fonte: Própria.

Dessa maneira, na Figura 27, observa-se a nucleação de novos grãos nas partículas – possivelmente do óxido cerâmico desejado (α - Fe_2O_3) – devido à decomposição da matéria orgânica até então existente. Logo, é possível inferir, a partir da Figura 27 (c) e (d), uma

relevante área superficial na amostra a 800 °C devido a uma significativa porosidade encontrada na mesma, informação que somente se pode raticar por meio de técnicas particulares que estuda a superfície dos nanomateriais.

Figura 28: Morfologia da espécime calcinada a 1000 °C. (a) Magnitude de alcance 500 X, (b) 3.000 X, (c) 10.000 X, e (d) 20.000 X.



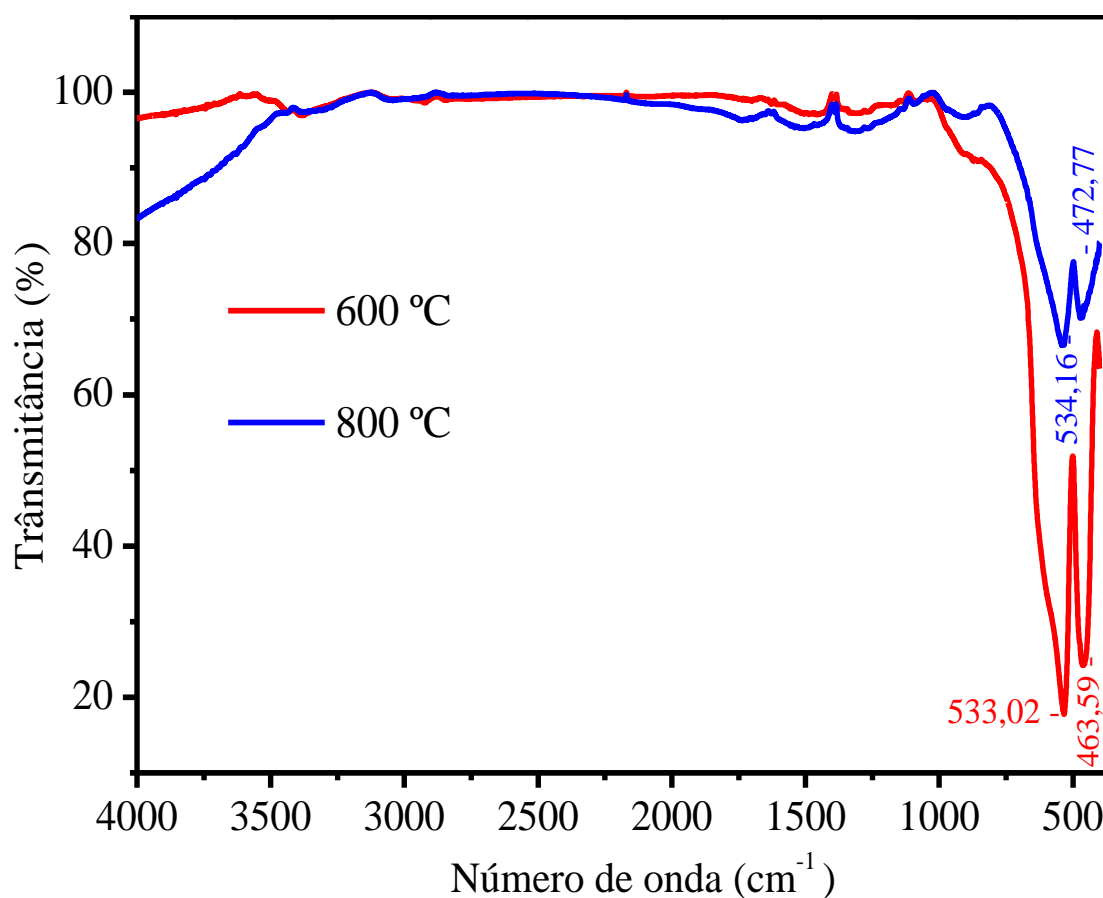
Fonte: Própria.

Por fim, a Figura 28 destaca as nanopartículas calcinadas a 1000 °C, assim identifica-se, na Figura 28 (c) e (d), superfícies mais homogêneas e com menos contornos de grãos em relação às demais amostras. Segundo Silva e colaboradores (2015), hematitas produzidas em temperaturas superiores a 800 °C apresentam áreas superficiais inferiores a $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ devido à sinterização das partículas. Por fim, para uma resolução superior às apresentadas, bem como da estimativa do tamanho das nanopartículas de Fe_2O_3 seria necessário um estudo por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), uma vez que nessa técnica o feixe de elétrons atravessa a amostra, não somente faz uma varredura na superfície da mesma.

5.5 ANÁLISE DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A técnica de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada nesse trabalho como uma técnica de análise qualitativa visando à identificação de grupos funcionais presentes nos materiais sintetizados. Os espectros obtidos das amostras calcinadas a 600 e 800 °C estão apresentados na Figura 29.

Figura 29: Espectros vibracionais no infravermelho de α - Fe_2O_3 a 600 e 800 °C.

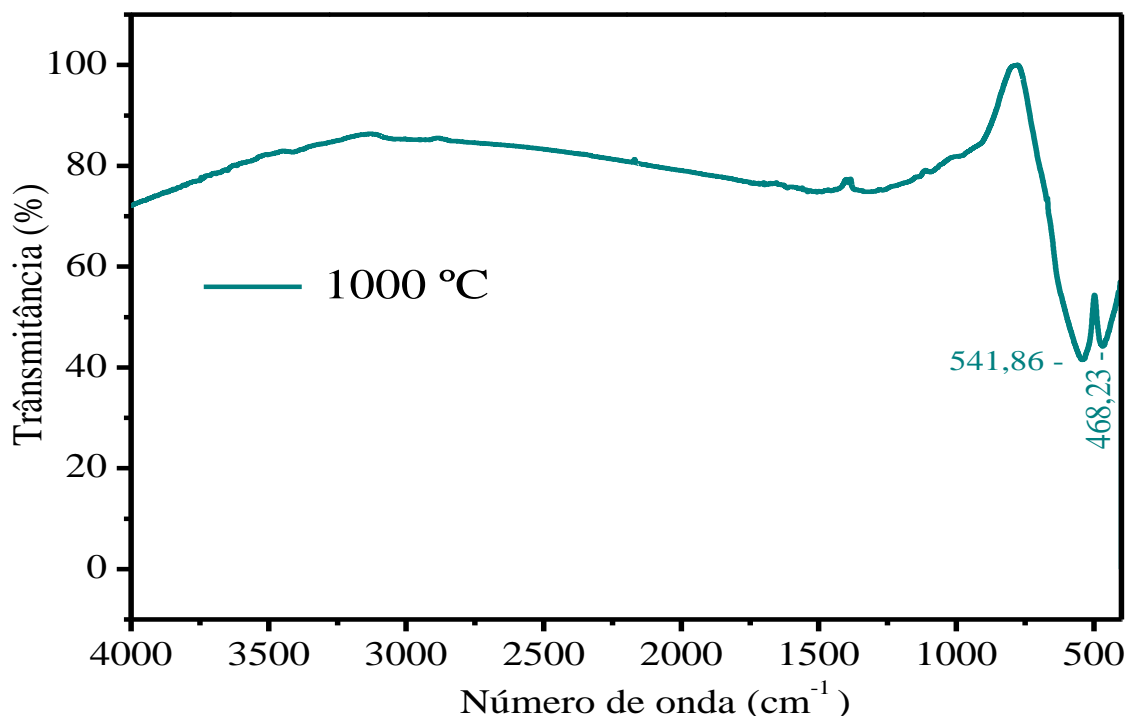


Fonte: Própria.

Logo, pode-se atentar a presença de bandas de absorção vibracionais em 533,02 e 463,59 cm^{-1} no espectro da amostra sinterizada a 600 °C, ao passo que os picos localizados em 534,16 e 472,77 cm^{-1} são pertencentes a amostra de 800 °C. De acordo com Bemana e Rashid – Nadimi (2017) os picos próximos de 460 e 540 cm^{-1} são atribuídos às vibrações transversais e de flexão das ligações de (Fe – O) da estrutura cristalina da hematita. Nessa conformidade, Li e colaboradores (2017) sintetizaram nanopartículas de α - Fe_2O_3 por meio da calcinação de siderita (FeCO_3) – composto mineral – e constataram a presença de bandas vibracionais relacionadas às ligações (Fe – O) em 544 e 448 cm^{-1} respectivamente. Por fim, a amostra obtida

a 1000 °C possui bandas de vibrações em posições similares, 541, 86 e 468,23 cm^{-1} , conforme pode ser verificado na Figura 30.

Figura 30: Espectro vibracional no infravermelho de α - Fe_2O_3 a 1000 °C.



Fonte: Própria.

Segundo Kefeni e colaboradores (2018), a posição das bandas vibracionais depende do tamanho das nanopartículas de α - Fe_2O_3 , assim como das impurezas presentes nas mesmas. Por fim, a Tabela 11 destaca as posições (cm^{-1}) e a natureza das vibrações presentes de alguns trabalhos encontrados na literatura, assim, é permissível aferir que a localização das bandas de vibrações estão bem próximas daquelas encontradas nos espectros das amostras sintetizadas.

Tabela 11 – Posições das bandas e os tipos de vibrações de α - Fe_2O_3 .

Transversal (cm^{-1})	Flexão (cm^{-1})	Referência
533,02	463,59	Cao <i>et al.</i> , 2015
537	467	Bemana e Rashid-Nadimi, 2017
544	448	Rajendran e Sen, 2016

Fonte: Própria.

5.6 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (ERD)

A técnica ERD é uma importante ferramenta para caracterizar os estados eletrônicos em materiais ópticos. Por isso, conforme destacado na revisão bibliográfica, os semicondutores são constituídos eletronicamente por bandas de energia separadas por um espaço energético, *Band Gap* “ E_g ”. Nessa conformidade, um dos modelos mais utilizados para a interpretação do espectro de reflectância de um determinado semicondutor se dá pela Teoria de Kubelka-Munk (ALMEIDA, 2013), a partir da qual se obtém uma função que é descrita pela Equação 29.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (29)$$

Em que:

R – Representa a reflectância absoluta da amostra;

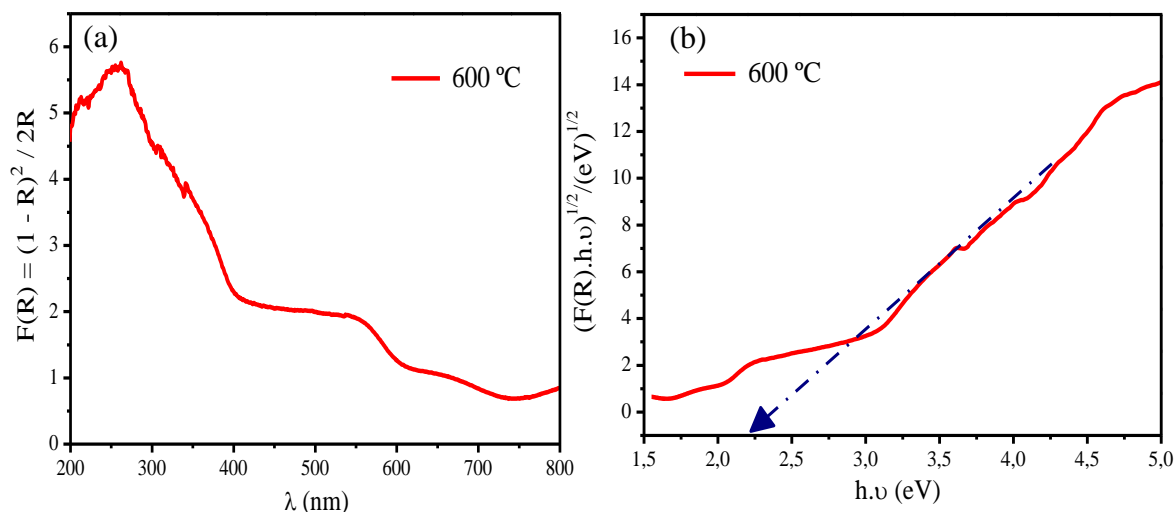
K – Coeficiente de absorção;

S – Coeficiente de espalhamento.

Dessa forma, uma maneira de estimar os valores aproximados de E_g das amostras sintetizadas transcorre por meio de uma reta tangente a curva obtida através do produto entre a Função de Kubelka Munk pela energia emitida do fóton incidente ($F(R) \times h.\nu$)^r. Em que “r” representa o tipo de transição eletrônica para um determinado material. Nesse trabalho se assumiu a transição direta ($r = 1/2$) para o óxido em estudo, que se encontra em consonância com alguns trabalhos da literatura que utilizam Fe_2O_3 (JEZINI, 2015; REN *et al.*, 2017).

Portanto, a Figura 31 destaca tanto o gráfico de $F(R)$ vs λ (nm) quanto $(F(R) \times h.\nu)^{1/2}$ em função de E – escala de energia em eletron-volt (eV) – obtida de acordo com a Equação 1.

Figura 31: Análise de Kubelka – Munk para a amostra de 600 °C.

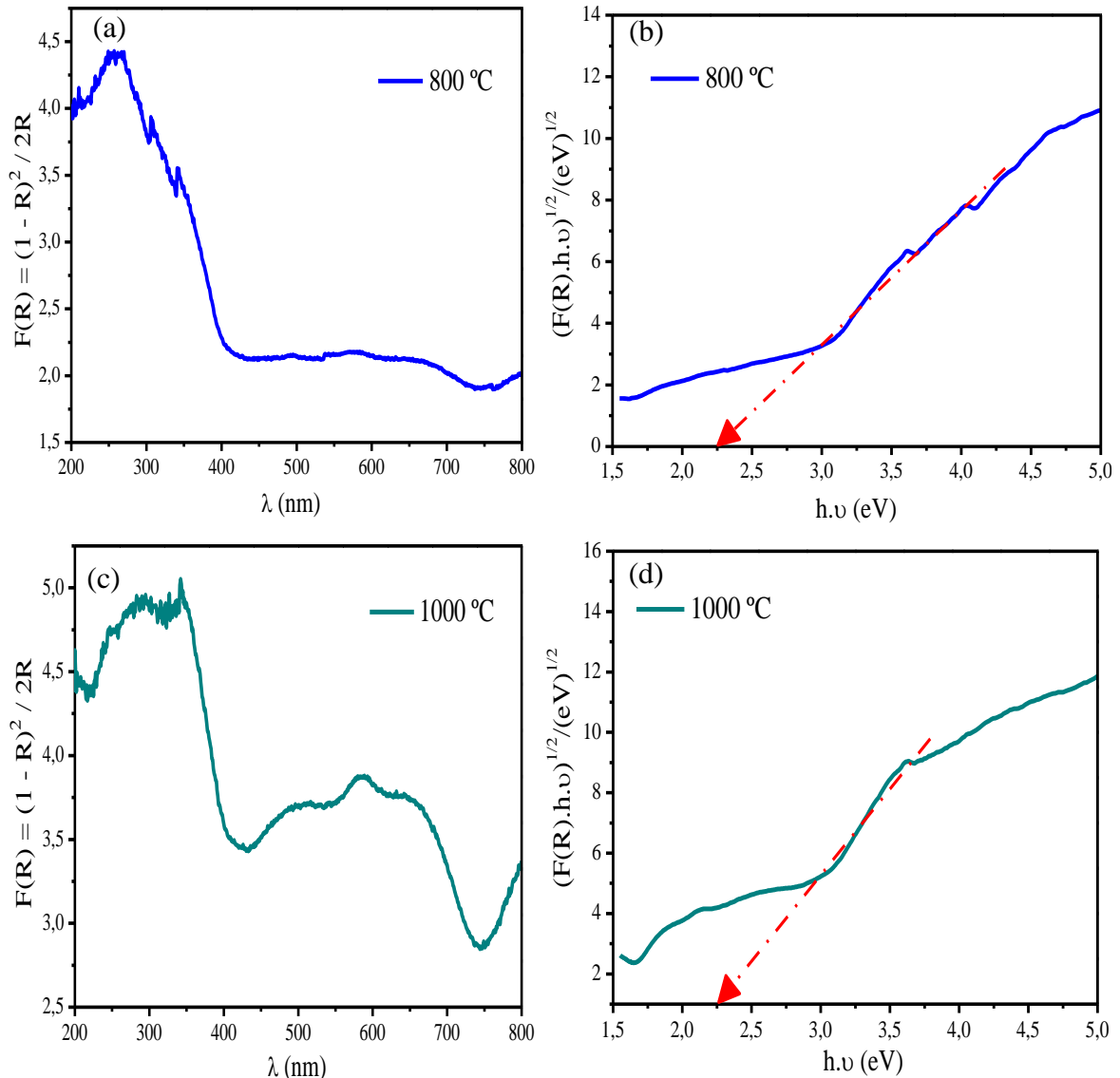


Fonte: Própria.

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot (\text{nm})}{\lambda} \quad (1)$$

Assim, pôde-se obter um valor próximo de 2,06 eV para o E_g da amostra calcinada a 600 °C. A Figura 32 destaca os respectivos gráficos das amostras calcinadas a 800 e 1000 °C na devida ordem.

Figura 32: Análise de Kubelka – Munk para as amostras de 800 e 1000 °C.



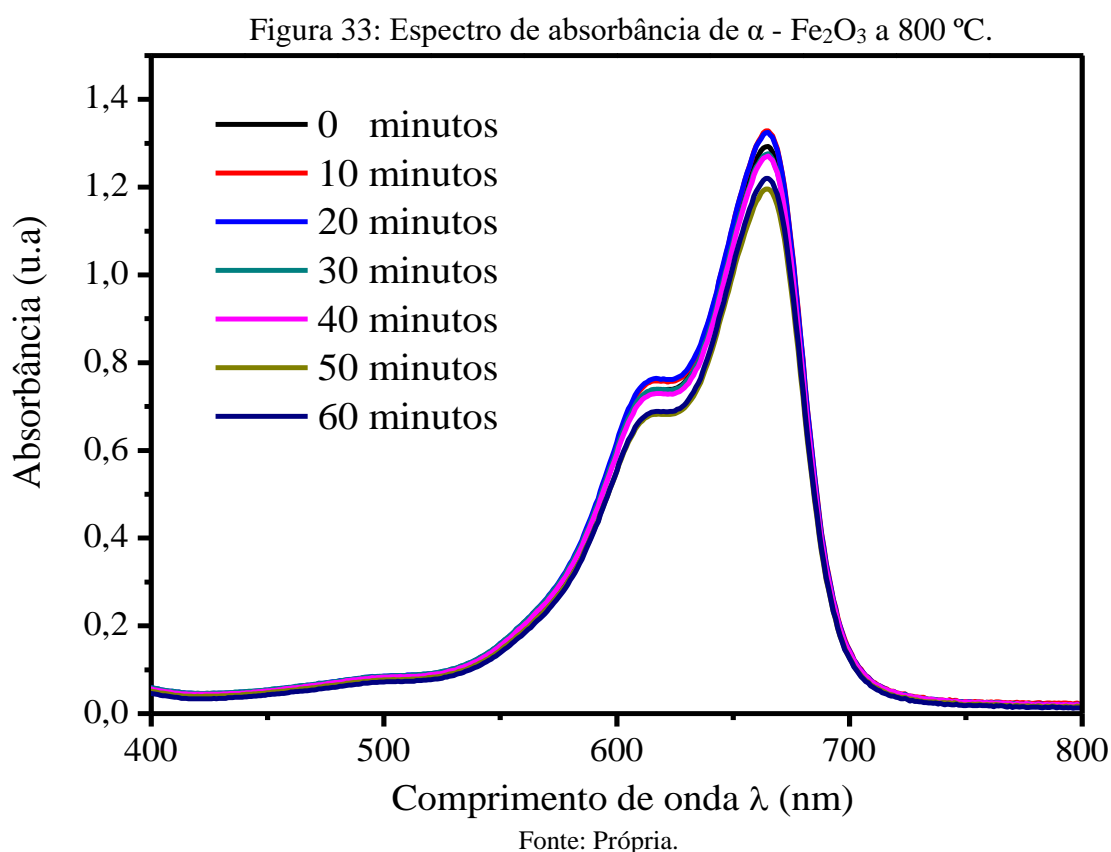
Fonte: Própria.

Portanto, por meio da Figura 32, pôde-se estimar, aproximadamente, os *Band Gaps* das amostras calcinadas a 800 e 1000°C, obtendo assim, valores de 2,13 e 2,15 eV respectivamente. Resultados que condizem com aqueles descritos na literatura os quais oscilam entre 2,0 a 2,2 eV.

5.7 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS

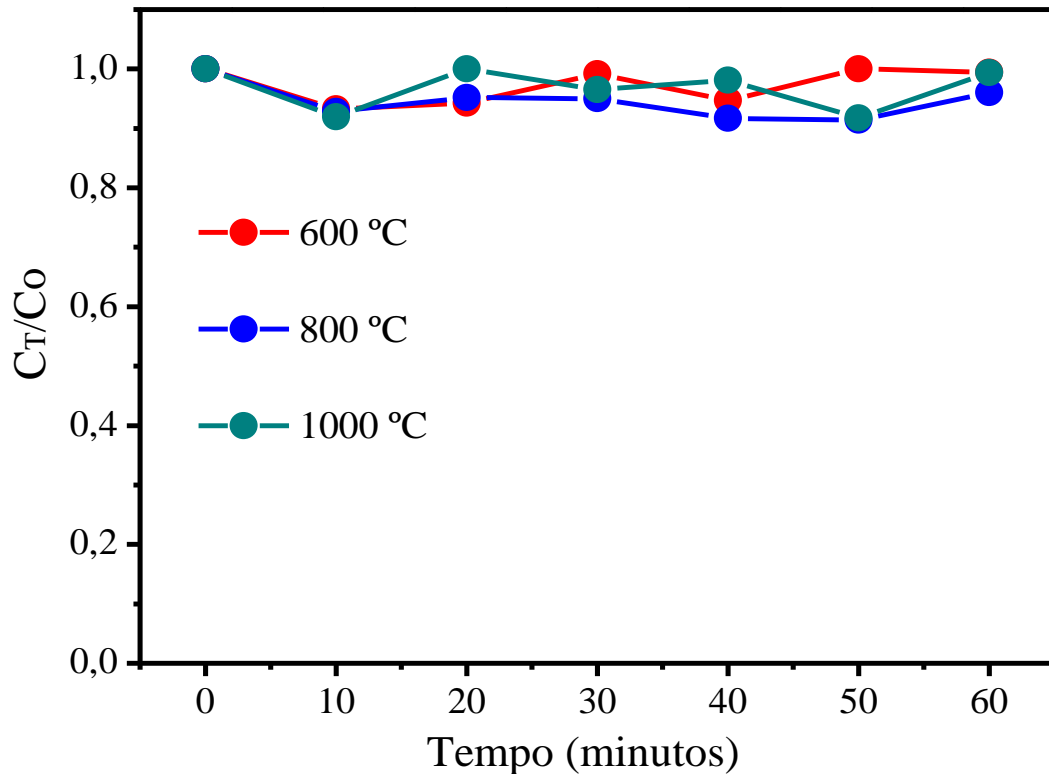
5.7.1 Testes de Adsorção

Antes de proceder os experimentos fotocatalíticos bem como das reações Foto-Fenton heterogêneo, fez-se necessário realizar os testes de adsorção e dessorção – na ausência de luz artificial – do corante AM na superfície dos fotocatalisadores sintetizados, visto que é um fator considerável para estimar a adsorção das moléculas de AM na superfície das nanopartículas, bem como se terá ou não influência nos experimentos de degradação. Dessa forma, alíquotas de 1,5 mL foram retiradas no intervalo de 10 em 10 minutos no período de 1 hora, em seguida centrifugadas e analisadas por espectrofotometria de UV-Vis na faixa de varredura entre 400 a 800 nm, atentando o comportamento espectral de absorção do corante AM ao longo do tempo, conforme pode ser verificado na Figura 33.



Assim sendo, a partir da Figura 33, no pico de absorbância máxima em 665 nm, expõe-se que as nanopartículas de α - Fe_2O_3 sinterizadas a 800 °C não possuem uma adsorção acentuada da solução de AM na sua extensão ao longo do tempo, o que pode ser confirmado com base nas concentrações relativas (C_T/C_0) calculadas para todas as amostras sintetizadas, que estão destacadas na Figura 34.

Figura 34: Concentração relativa do AM ao longo do tempo.



Fonte: Própria.

Dessarte, nota-se através da Figura 34 que a solução de AM a 10 mg.L^{-1} não adsorveu significativamente na superfície das amostras, de forma que as concentrações finais estiveram acima de 9 mg.L^{-1} após o período de 60 minutos. Uma das possíveis explicações para tal resultado está relacionado ao caráter catiônico do corante AM, ou seja, em meio aquoso transporta cargas positivas, onde a sua adsorção na superfície do $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ provavelmente seria favorecida em meio básico ($\text{pH} > 7$) em que os sítios ativos – locais preferenciais para adsorção de espécies químicas – do óxido de ferro estariam carregados negativamente devido ao excesso de ânions hidroxilas (OH^-) provenientes da água em solução. Assim, por meio das forças eletrostáticas atrativas, tais como as interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals, favoreceria a migração das cargas positivas do composto orgânico para superfície do adsorvente (ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2015; GONÇALVES, 2015).

No entanto, os testes de adsorção foram realizados em $\text{pH} = 7,012$ – valor próximo a neutralidade – onde a concentração das cargas positivas (H^+) e negativas (OH^-) da solução aquosa são iguais. Por conseguinte, não se pode aferir com exatidão o carregamento da superfície do $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Porém, como se trata de um composto catiônico e com base na Figura 34, compreende-se que não ocorreram forças atrativas suficientemente fortes para a adsorção de AM na superfície do óxido metálico, então, é viável inferir a presença de íons H^+ na sua

superfície os quais impedem, por repulsão eletrostática, a adesão das moléculas de AM. A Figura 35 destaca a mudança quase imperceptível da coloração do corante AM ao longo do tempo.

Figura 35: Alíquotas retiradas nos testes de adsorção.



Fonte: Própria.

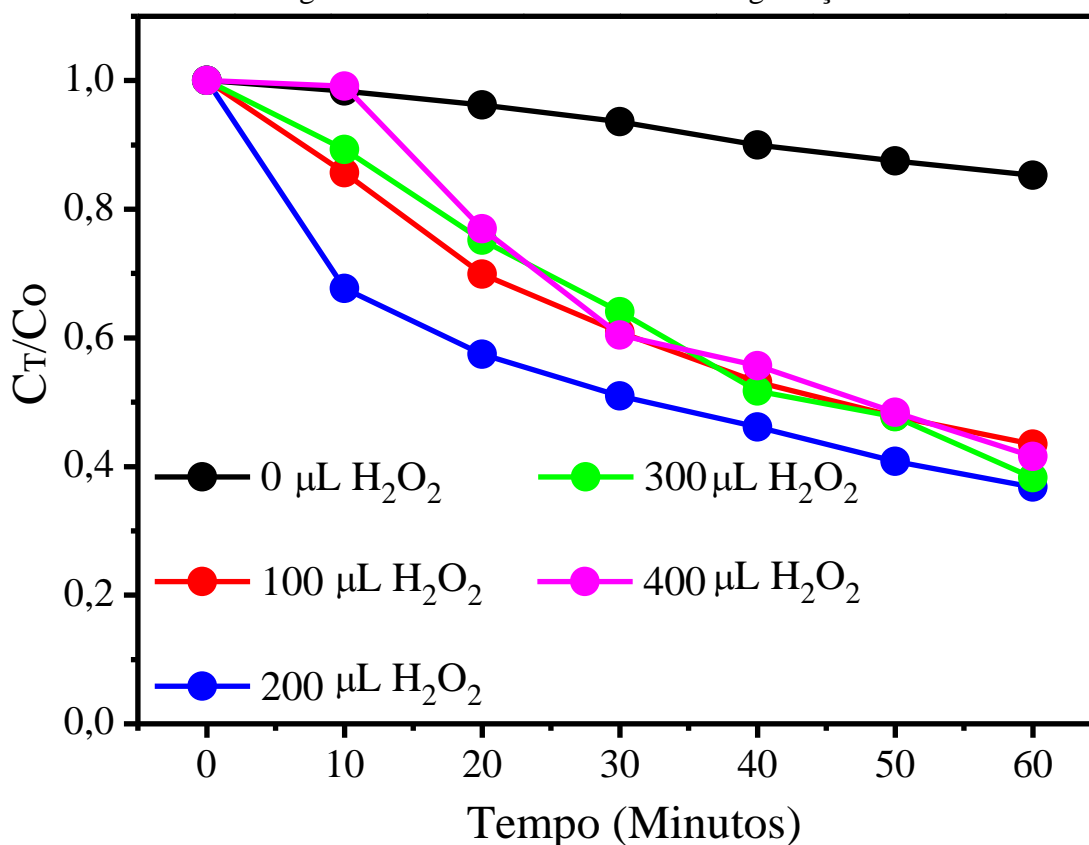
Uma alternativa interessante para conhecer a natureza da carga na superfície do óxido em estudo, seria pela medida do potencial Zeta, o qual permite estimar tanto a presença de cargas positivas quanto das negativas na superfície de uma amostra em função da variação do pH, devido atração ou repulsão eletrostática. Assim, por meio dessa medida se obtém o ponto de carga zero (pH_{pcz}), onde a superfície do adsorvente possui carga neutra, ou melhor, nula (YAGUB *et al.*, 2014). Assim, para pH superiores ao pH_{pcz} sugerem que a superfície está carregada negativamente e a adesão de cátions é favorecida, ao passo que para valores de pH inferiores ao pH_{pcz} a superfície se apresenta carregada positivamente e, nesse caso, a adsorção de ânions é favorecida (VASQUES *et al.*, 2011; CARDOSO *et al.*, 2011; YAGUB *et al.*, 2012).

Na literatura, alguns autores obtiveram o pH_{pcz} da hematita os quais oscilaram entre 6 a 8 (GIAVENO *et al.*, 2008; MAMINDY-PAJANY *et al.*, 2009; WALSCH e DULTZ, 2010). Lelis (2014) executou o experimento para obtenção do ponto de carga zero para o α - Fe_2O_3 realizada com a água destilada e alcançou a neutralidade das cargas a pH igual a 6,7. Já, Bisco (2009) determinou o ponto de Carga Zero por intermédio do teste de potencial Zeta e através do método de Mular e Roberts para comparação. A partir do resultado do teste de potencial Zeta, o pH_{pcz} se encontrou a 6,8 e utilizando o método de Mular e Roberts, o ponto de carga zero sucedeu no pH a 6,9. Desse forma, a obtenção do pH_{pcz} da hematita sintetizada é uma informação interessante para perspectivas futuras desse trabalho.

5.7.2 Avaliação da Fotólise

É indispensável conhecer o efeito da luz artificial – sem a presença do fotocatalisador – no que diz respeito à degradação do composto orgânico em estudo. Portanto, a partir das alíquotas retiradas em intervalos regulares, foi possível mensurar a eficácia das fotólises realizadas. Dessa forma, nota-se na Figura 36 que a solução de AM foi degradada ao longo do tempo ao incrementar peróxido de hidrogênio no sistema, ao passo que sem a utilização de H_2O_2 sua decomposição foi bem menos acentuada, concordando com a Equação 5 descrita anteriormente. Onde o acréscimo de H_2O_2 na solução de AM promove o aumento da taxa de oxidação da mesma, por meio da incidência de fótons ($h\nu$), formando $HO\cdot$ que acelera a degradação do composto orgânico no período de 1 hora.

Figura 36: Efeito da luz e H_2O_2 na degradação do AM.

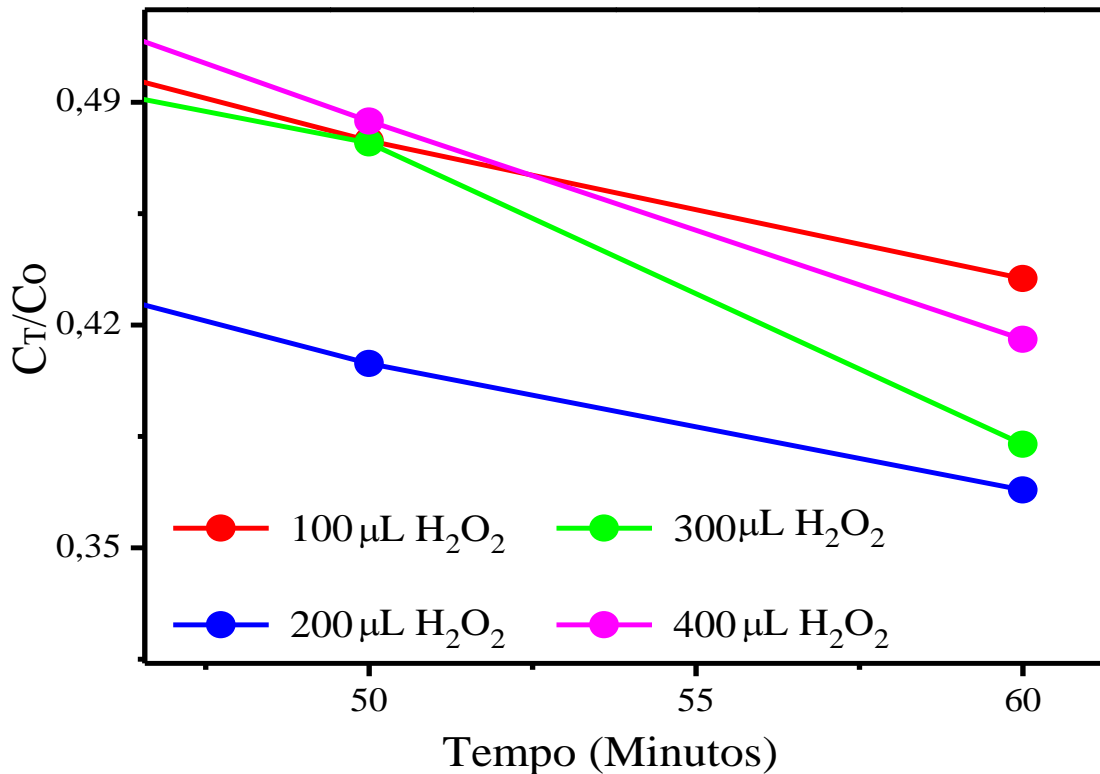


Fonte: Própria.

No entanto, a Figura 37 destaca que a fotólise a 74,09 mM de H_2O_2 , a qual representa 200 μL de volume do oxidante adicional, apresenta um desempenho superior no que diz respeito à degradação do AM. Assim, os resultados estão em conformidade com as Equações 22, 23 e 24 descritas anteriormente, onde se descreve que o aumento da concentração de H_2O_2 provoca

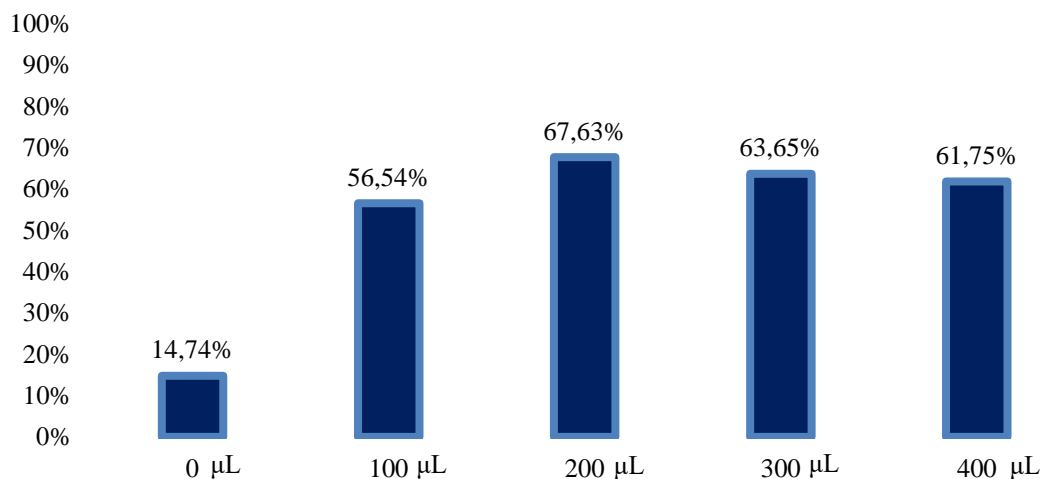
uma resistência na taxa de geração de $\text{HO}\cdot$, *scavenger effect*, pois o próprio radical hidroxila decompõe o peróxido de hidrogênio.

Figura 37: Efeito do acréscimo da concentração de H_2O_2 .



A partir dos resultados expostos, percebe-se que o composto orgânico não é totalmente degradado no intervalo de 60 minutos. Sendo assim, a Figura 38 ilustra a eficiência de degradação do AM, calculada mediante a Equação 25, por intermédio das fotólises ao fim do processo.

Figura 38: Degradação da solução de AM em função do aumento do volume de H_2O_2 .

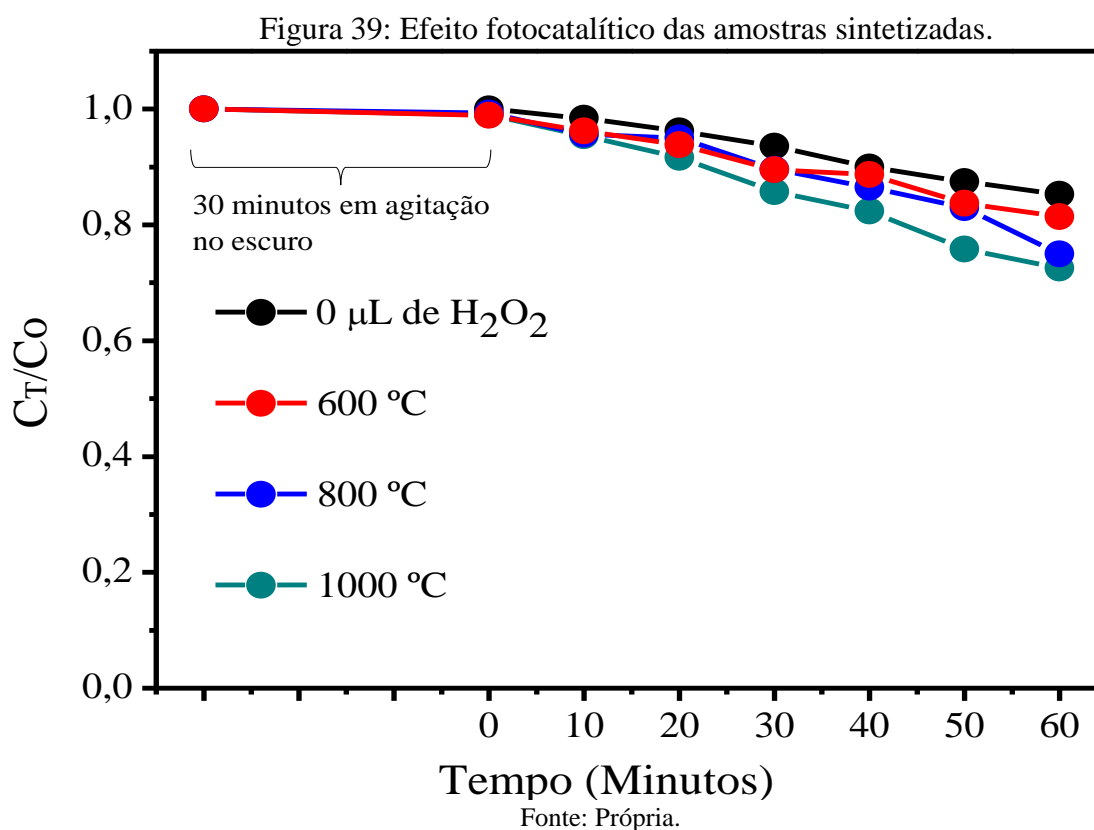


Fonte: Própria.

Os resultados alcançados foram ratificados mediante realização de triplicatas, em que não se aferiram alterações acentuadas das eficiências. Por conseguinte, através do estudo da fotocatalise heterogênea bem como do processo Foto-Fenton heterogêneo, empregando o óxido de ferro na fase hematita, é praticável o estudo da degradação integral do AM.

5.7.3 Avaliação da atividade Fotocatalítica

Conforme destacado anteriormente, o semicondutor em estudo (α - Fe_2O_3) possui propriedades fotocatalíticas, dessa forma, foram realizados experimentos sem a presença de H_2O_2 sob luz artificial, caracterizando a fotocatalise heterogênea. Assim, a partir dos dados coletados nos intervalos de tempo regulares, foi permitido mensurar a degradação do AM. A Figura 39 apresenta o gráfico de degradação do composto orgânico a partir dos valores das concentrações relativas (C_T/C_0) – conforme destacado anteriormente – em função do tempo de irradiação visível. Então, pode-se atentar que a eficiência fotocatalítica do óxido metálico é baixa, pois a amostra calcinada a 600°C degradou 18,56 % do AM, ao passo que a de 800°C e 1000°C degradaram 25,02% e 27,4% respectivamente.

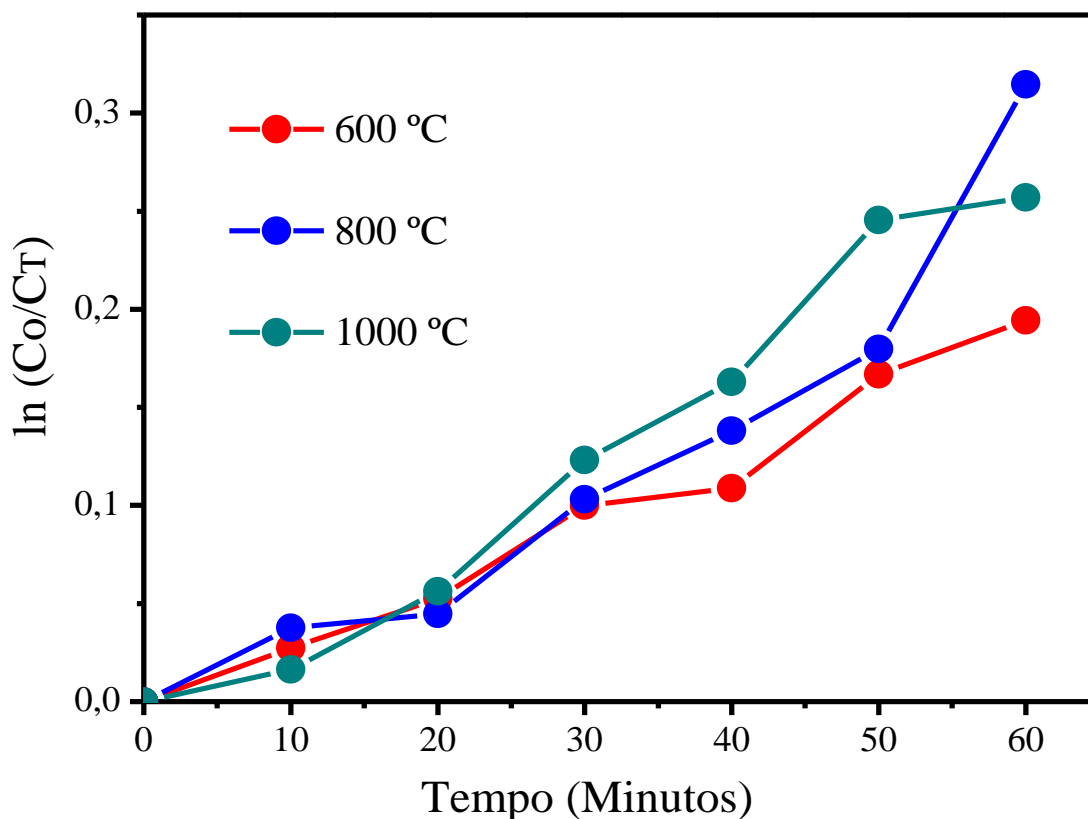


Logo, é perceptível que eficiência das degradações não são tão superiores a da fotólise a $0 \mu\text{L}$ de H_2O_2 , pois a mesma degradou 14,74 % do AM, onde vai ao encontro das referências

bibliográficas, pois conforme comentado anteriormente, Mishra e Chun (2015) afirmam que a hematita possui uma alta taxa de recombinação superficial nas suas partículas devido ao seu curto comprimento de difusão elétron-lacuna que atenua sua atividade fotocatalítica. Um trabalho que corrobora tal informação foi realizado por Yin e colaboradores (2014) onde sintetizaram nanobastões de óxido de ferro na fase hematita e testaram suas atividades fotocatalíticas para a degradação do corante Rodamina B utilizando radiação visível. De forma que foi observado que apenas 40% da solução a 5mg.L^{-1} foi degradada no período de 150 minutos.

Além disso, outro fator a ser destacado é a questão das amostras sintetizadas serem materiais policristalinos – confirmados através da discussão do DRX – onde existem várias direções cristalográficas, de maneira que cada contorno de grão são centros de recombinações de cargas, que atenuam a quantidade de sítios ativos para a produção de radicais hidroxila. Por conseguinte, é factível atentar na Figura 39 que a amostra calcinada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ é relativamente mais eficiente, fato que pode estar relacionado ao seu tamanho médio de cristalito que é maior em relação às demais amostras. Assim, a Figura 40 destaca as curvas do logaritmo natural (\ln) das concentrações relativas (C_0/C_T) em função do tempo, Equação 27, e por meio de regressões lineares foram obtidas as constantes aparentes (K_{ap}).

Figura 40: Logaritmo natural entre a concentração inicial e final em função do tempo.



Fonte: Própria.

A Tabela 12 destaca as (K_{ap}) com os seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) obtidos através do ajustamento linear, portanto se constata que aquelas calcinadas a 800 e 1000 °C possuem valores próximos, 0,00466 e 0,00477 min^{-1} respectivamente, aproximadamente o dobro da (K_{ap}) relativa à fotólise a 0 μL de H_2O_2 a qual é igual a 0,00279 min^{-1} , porém o tempo de degradação total do composto orgânico seria bem mais longo. Os resultados obtidos foram confirmados por meio de duplicatas, onde não ocorreram mudanças significativas.

Tabela 12 – Constantes cinéticas da fotocatalise heterogênea.

Amostras	K_{ap} (min^{-1})	(R^2)
Fe_2O_3 T = 600 °C	0,00328	0,98047
Fe_2O_3 T = 800 °C	0,00466	0,88704
Fe_2O_3 T = 1000 °C	0,00477	0,95758

Fonte: Própria.

Assim sendo, uma maneira encontrada para aumentar a eficiência fotocatalítica do semicondutor utilizado nesse estudo, procedeu-se por meio da adição de um oxidante adicional, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), caracterizando o processo Foto-Fenton heterogêneo.

5.7.4 Avaliação da reação Foto-Fenton Heterogêneo

Por intermédio da utilização de H_2O_2 no sistema, pôde-se obter um aumento significativo na degradação do AM, conseqüentemente uma ampliação considerável na cinética da reação em relação às obtidas na fotocatalise heterogênea, comprovadas mediante valores adquiridos das constantes reacionais de 1º ordem (K_{ap}), conforme pode ser verificado na Tabela 13.

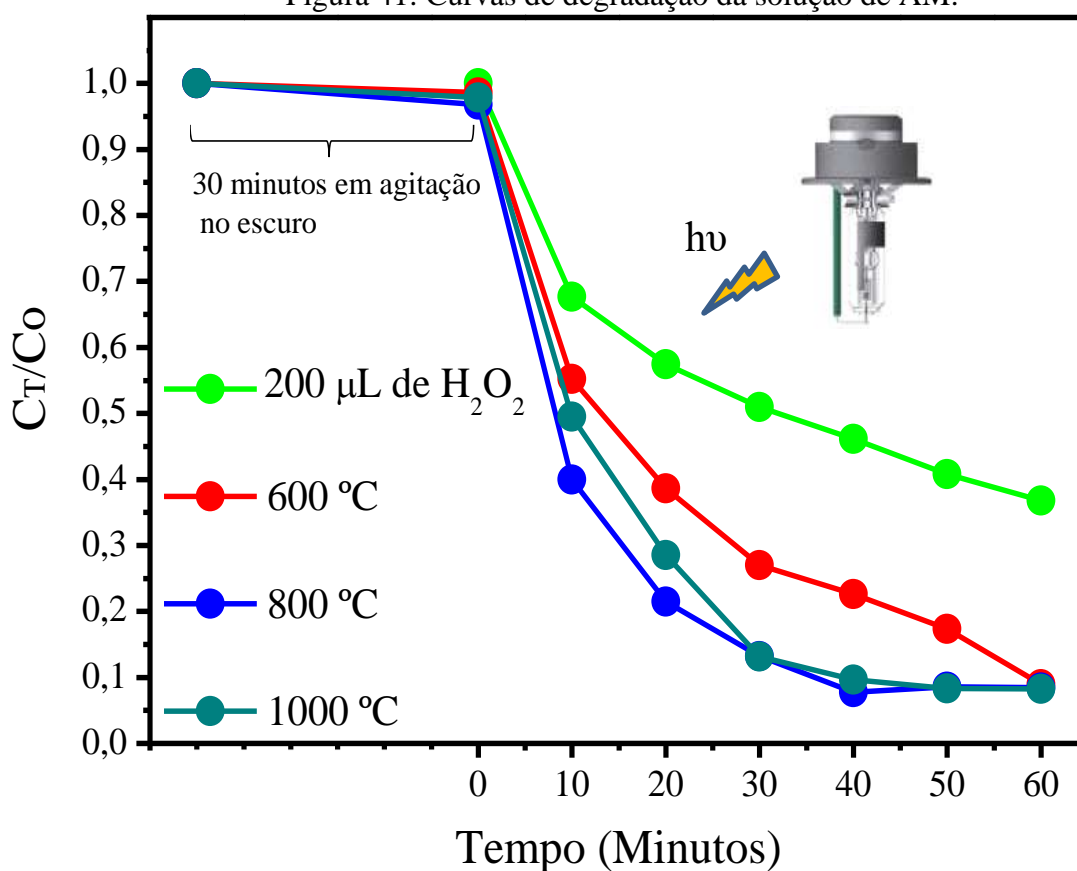
Tabela 13 – Constantes aparentes das velocidades de reação.

Concentração de H_2O_2	K_{ap} (min^{-1}) / 600 °C	K_{ap} (min^{-1}) / 800 °C	K_{ap} (min^{-1}) / 1000 °C
100 μL de H_2O_2	0,02514	0,02652	0,03520
200 μL de H_2O_2	0,03587	0,04148	0,04232
300 μL de H_2O_2	0,03295	0,03589	0,03754
400 μL de H_2O_2	0,03216	0,03403	0,03317

Fonte: Própria.

Isto posto, nota-se na Tabela 13 que os maiores valores de K_{ap} se encontram para um volume de 200 μL de H_2O_2 , correspondente a uma concentração de 74,09 mM, de forma que com o aumento de H_2O_2 , minimizou os valores das constantes cinéticas. Fato que pode ser justificado – assim como na fotólise – pelo efeito sequestrador de radicais hidroxila, *scavenger effect*, destacado anteriormente através das Equações 22 e 23, em que ocorre o consumo de $\text{HO}\cdot$ o qual atenua a degradação do composto orgânico. A Figura 41 ilustra as concentrações relativas da solução de AM tanto sob efeito da fotólise quanto das reações Foto-fenton heterogêneo empregando 200 μL de H_2O_2 ao longo do tempo.

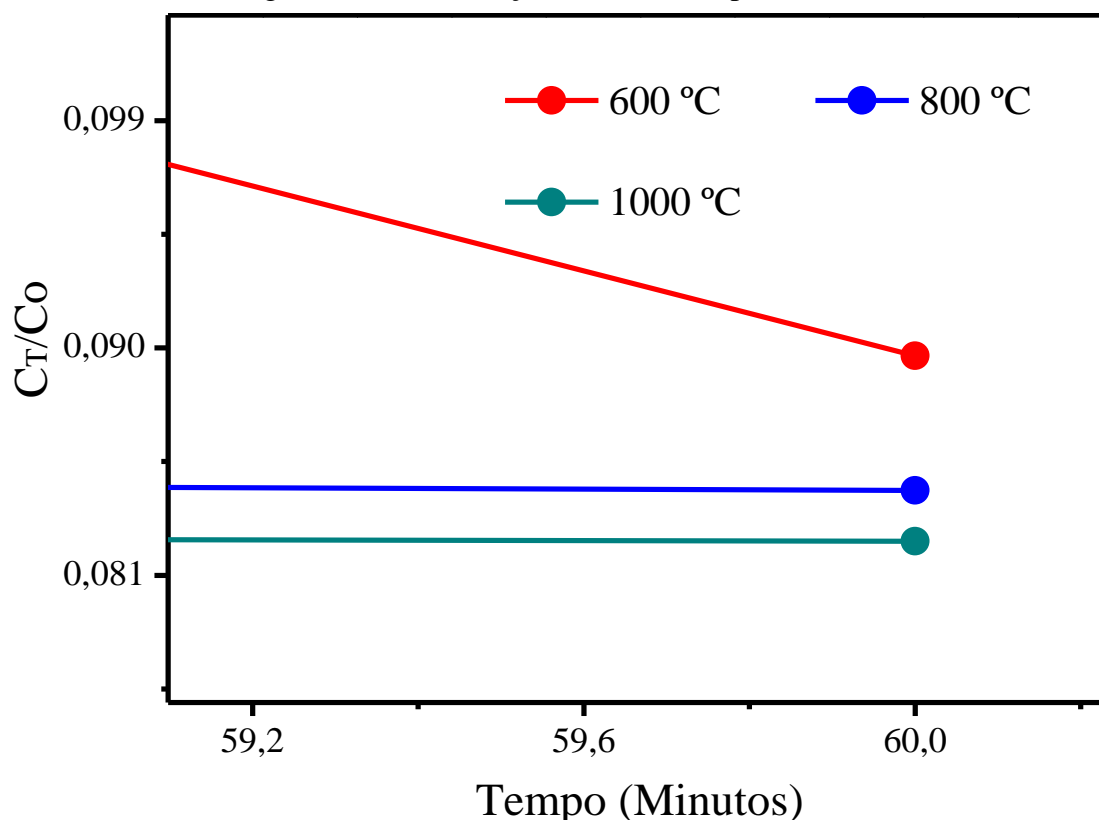
Figura 41: Curvas de degradação da solução de AM.



Fonte: Própria.

Logo, a partir da Figura 41, observa-se que as amostras calcinadas a 800 e 1000 $^\circ\text{C}$ possuem um perfil de degradação aproximados – principalmente no intervalo de 30 minutos em diante – fato que é confirmado pela pequena diferença entre as constantes aparentes averiguadas na Tabela 13. No entanto, a Figura 42 destaca que a amostra sintetizada a 1000 $^\circ\text{C}$ obteve uma eficiência levemente superior, pois mesma degradou 91,764%, do composto orgânico no período de 1 hora, ao passo que as amostras de 600 e 800 $^\circ\text{C}$ degradaram 90,90% e 91,564% respectivamente.

Figura 42: Concentrações relativas no período de 60 minutos.



Fonte: Própria.

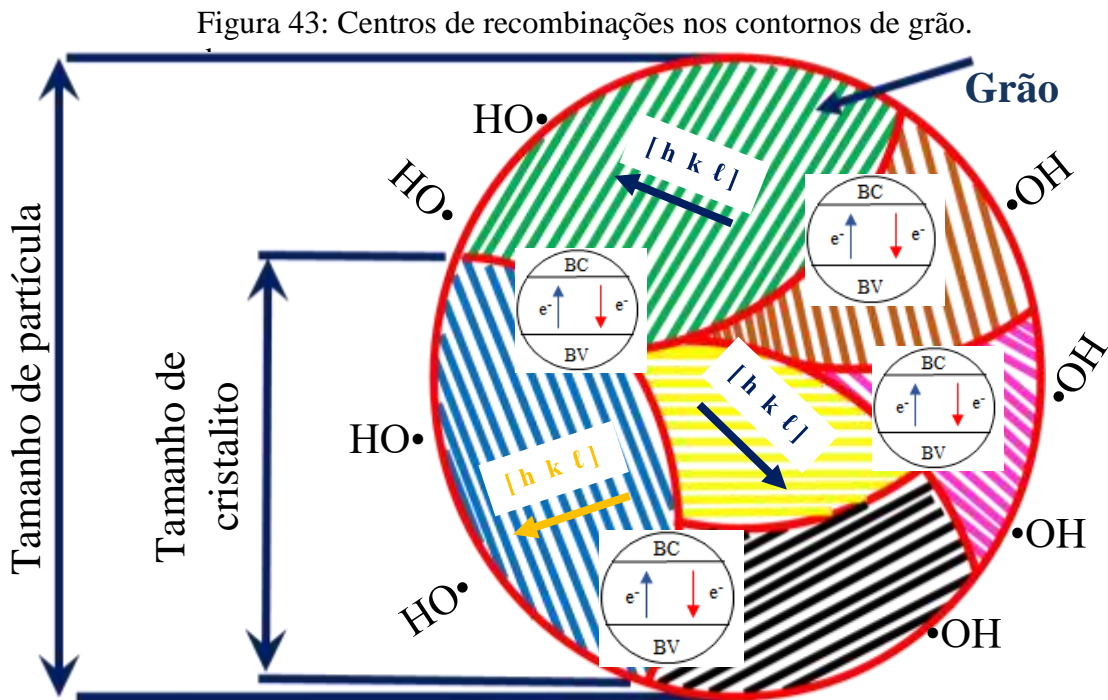
Tais resultados alcançados conforme a variação do oxidante adicional foram confirmados através de triplicatas realizadas. Assim, a Tabela 14 destaca os valores médios das constantes aparentes após a obtenção de reprodutibilidade das mesmas.

Tabela 14 – Valores médios das K_{ap} , utilizando 200 μL de H_2O_2 na reação Foto-Fenton heterogêneo.

Amostras	K_{ap} (min^{-1})	(R^2)
Fotólise a 200 μL de H_2O_2	0,01814	0,89916
Fe_2O_3 T = 600 °C	0,03587	0,96827
Fe_2O_3 T = 800 °C	0,04073	0,92744
Fe_2O_3 T = 1000 °C	0,04232	0,99365

Fonte: Própria.

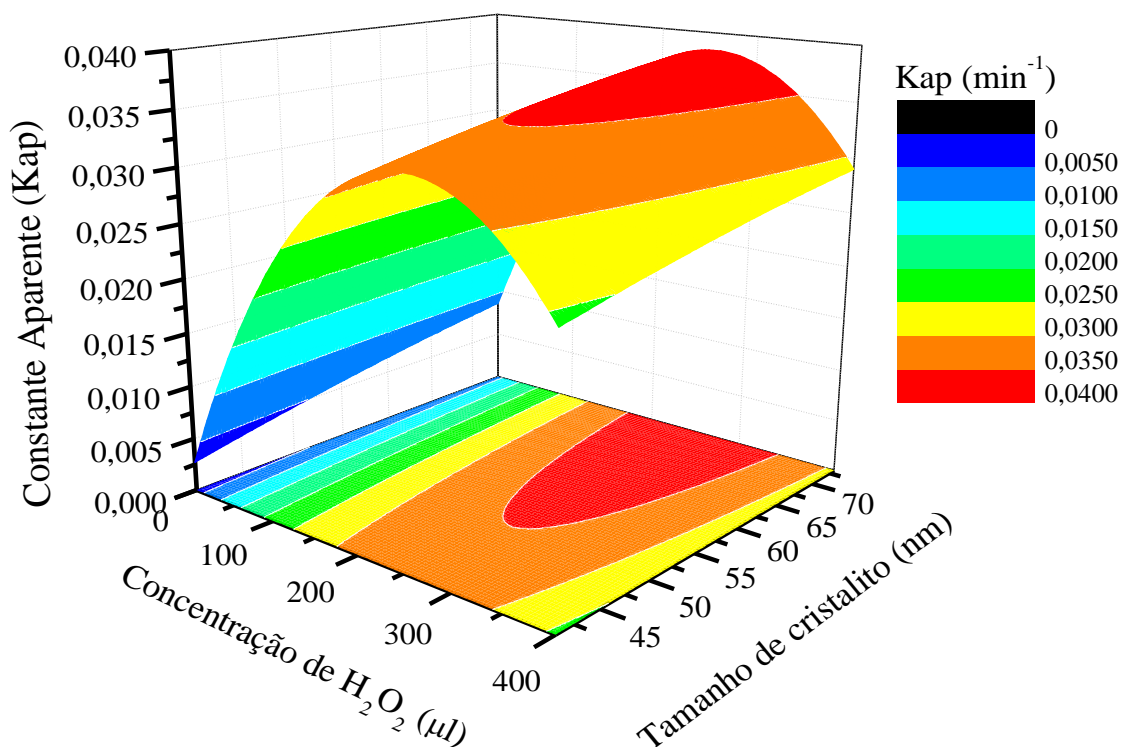
Uma das possíveis razões para essas respostas explícitas tanto na Figura 42 quanto na Tabela 14, além do efeito do H_2O_2 , estão vinculadas ao tamanho médio de cristalito (d_{hkl}) – conforme abordado anteriormente – a amostra calcinada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ possui um maior arranjo desse ordenamento periódico, segundo foi certificado na Tabela 10. Assim, o aumento da fotoatividade de um semiconductor também está relacionado com a diminuição dos contornos do cristal, e quanto maior for o cristalito para qualquer que seja a direção cristalográfica menos contornos de grão estarão presentes em uma partícula, em que tais regiões são centros de recombinações, Figura 43, e prejudicam o transporte de lacunas foto geradas (h_{VB}^+) do centro para a superfície da partícula, local onde ocorrem as reações de óxido-redução em que se promove a formação do $HO\cdot$ responsável pela mineralização do poluente em estudo (ZIOILLI e JARDIM, 1997; HENDERSON, 2011; COSTA, 2016).



Fonte: Adaptado de (KUDO e MISEKI, 2009).

Por fim, a partir dos dados adquiridos nos experimentos de degradação, foi realizada uma modelagem matemática através do software Origin Pro Versão 2016, onde se pôde alcançar um gráfico em três dimensões (3D) o qual destaca uma superfície representada em função da concentração de H_2O_2 , tamanho de cristalito (d_{hkl}) e as constantes aparentes (K_{ap}) das reações, conforme pode ser verificado na Figura 44.

Figura 44: Curva de superfície modelada.



Fonte: Própria.

Assim, a superfície modelada da Figura 44, foi elaborada por intermédio de uma função polinomial obtida no software em questão, em que foram adquiridos valores estimados de K_{ap} mediante a variação simulada tanto de H_2O_2 quanto de (d_{hkl}) segundo pode ser aferido na Equação 30.

$$F(x,y) = -4,54 \cdot 10^{-4} x^2 - 1,56 \cdot 10^{-4} y^2 + 2,37 \cdot 10^{-4} x + 3,57 \cdot 10^{-4} y - 6,37 \cdot 10^{-8} x \cdot y - 0,0092 \quad (30)$$

Onde,

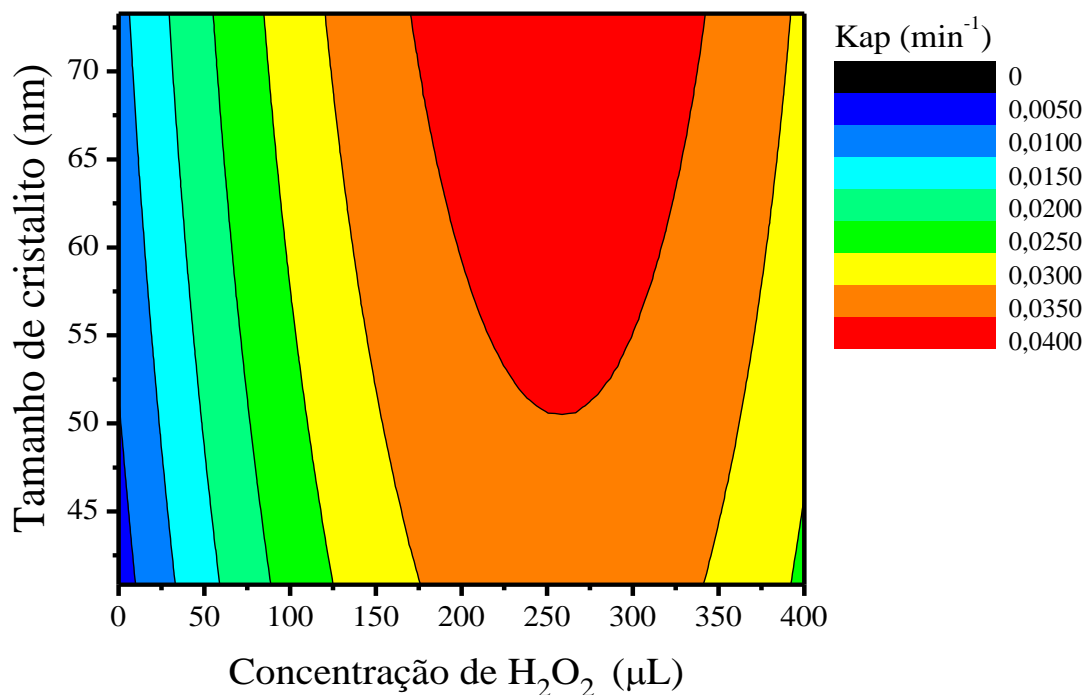
x – Representa a concentração de H_2O_2 em μL ;

y – Simboliza o tamanho médio de cristalito em (nm);

F (x,y) – Valores das K_{ap} a partir da variação tanto de x quanto de y.

Portanto, pela demonstração nota-se que os maiores valores das cinéticas de reação estão nas concentrações intermediárias de H_2O_2 , entre 200 a 300 μL , e o conseqüente aumento provoca a diminuição dos valores de K_{ap} , o que vai ao encontro daquilo que foi abordado anteriormente a respeito do excesso de H_2O_2 no sistema. A Figura 45 destaca a projeção no plano cartesiano xy.

Figura 45: Curva de superfície no plano xy.



Fonte: Própria.

Além disso, percebe-se também na Figura 45, que o aumento de (d_{hkl}) influencia nos valores de K_{ap} , fato constatado nos resultados de degradação obtidos, onde a amostra calcinada a 1000 °C possui uma maior eficiência em relação às demais devido ao seu (d_{hkl}) ser igual a 73,28 nm superior ao das restantes.

Uma questão relevante a se destacar, descende de que não somente o cristalito é capaz de influenciar nos resultados atingidos, visto que a morfologia das nanopartículas de Fe₂O₃ também possui um papel significativo, pois a mesma pode favorecer ou não surgimento de sítios ativos para a adesão do corante na sua superfície das amostras para que ocorram as reações de óxido-redução entre Fe³⁺, Fe²⁺ e H₂O₂. A Figura 28, demonstrada anteriormente, destaca a morfologia da amostra calcinada a 800 °C, onde a mesma dispõe uma superfície porosa e aparentemente com uma maior área superficial específica do que as demais. Já a Figura 29, evidencia que espécime calcinada a 1000 °C possui uma morfologia apresentando uma menor porosidade em relação àquela de 800 °C, e conseqüentemente apresenta uma menor área superficial. Fato que pode ser confirmado por intermédio da técnica de caracterização a qual utiliza as isotermas de adsorção BET (Brunauer, Emmett e Taller).

Porém, o que pode ter influenciado também para amostra de 1000 °C ser um pouco mais eficiente pode estar relacionado com o tamanho de partícula, pois quanto o menor tamanho da mesma – conforme foi abordado na revisão bibliográfica – maior será a facilidade de migrações

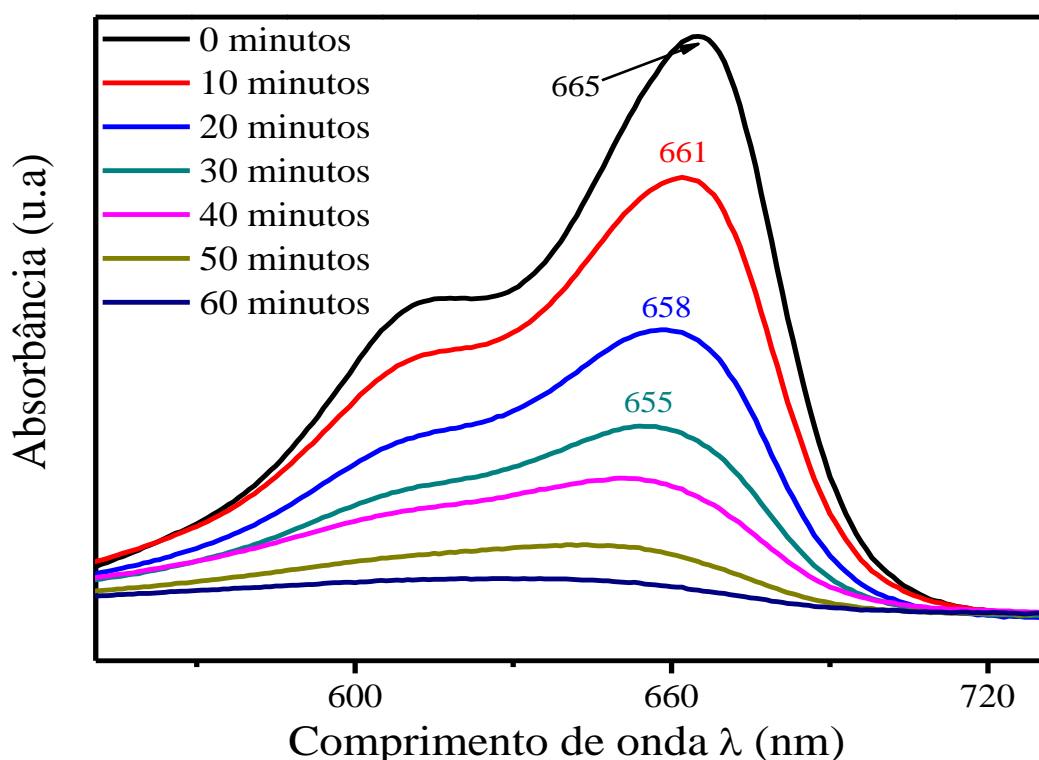
dos portadores de cargas, tais como as lacunas foto geradas ($h\nu_{VB}^+$) para a superfície. No entanto, para conjecturar a respeito desse fato, transcorre por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão, a qual se pode mensurar o tamanho médio das partículas.

5.7.5 Investigação da degradação de AM

A partir da espectrofotometria UV-Vis se fez possível examinar o comportamento espectral do composto orgânico ao longo do tempo de reação, mediante os cromóforos – grupos funcionais que contribuem para a absorção de uma molécula a luz visível – presentes na molécula do corante AM. À vista disso, é permissível atentar na Figura 46 a qual destaca a degradação de AM utilizando 200 μ L de H_2O_2 com 20 mg de $\alpha - Fe_2O_3$ calcinado a 1000 $^{\circ}C$, que tanto a banda de absorção localizada em 665 nm quanto no “ombro” a 616 nm decrescem ao longo do tempo reação.

De acordo com Paulino e colaboradores (2015) o pico localizado em 665 nm corresponde ao grupo cromóforo – ligação dimetilamino – responsável pela coloração azul do corante AM. Já, Vaiano e colaboradores (2015) destacaram que o ombro localizado em 616 nm do espectro esta relacionada a um dímero, que pode ser definido como uma molécula formada pela a união de duas unidades idênticas, ou seja, monômero.

Figura 46: Comportamento espectral de AM ao longo do tempo.



Fonte: Própria.

Nota-se um deslocamento da banda característica a 665 nm, nos intervalos de 0 a 30 minutos, o que pode ser associado às sucessivas desmetilações, – perdas do radical metil (CH_3) – ao decorrer do tempo, originando intermediários que apresentam bandas de absorção máxima em comprimentos de onda inferiores, tais como Azure A e Azure B (BENETOLI *et al.*, 2012), no entanto só se pode confirmar a presença desses intermediários por meio da utilização da cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas.

Assim, é exequível perceber que nos intervalos de 50 e 60 minutos as bandas de absorção tendem a desaparecer, caracterizando mineralizações do composto orgânico. Uma maneira, interessante de mensurar a concentração de moléculas orgânicas ainda presentes se dá através da técnica Carbono Orgânico Total (COT) a qual não foi possível utilizar nesse presente trabalho. A Figura 47 demonstra a mudança de coloração do AM ao longo do tempo por meio das alíquotas retiradas e estocadas em tubos falcons.

Figura 47: Descoloração do composto orgânico.



Fonte: Própria.

Capítulo 6
CONCLUSÕES E
PERSPECTIVAS

6. CONCLUSÕES

O emprego de nanomateriais para aplicações diversas é vital, visto que muitos desses preservam propriedades intrínsecas de bastante aplicabilidades, à vista disso foi utilizado o método de Pechini para a produção dos mesmos nesse respectivo trabalho. Assim, a eficiência da síntese foi satisfatória, visto que foram obtidas nanopartículas de óxido de ferro calcinando a 600, 800 e 1000 °C respectivamente, uma vez que conforme às técnicas de caracterização empregadas indicaram que as mesmas apresentaram purezas significativas.

Dessa forma, por meio dos resultados da Fluorescência de Raios X, bem como dos espectros de FTIR foi constatado a presença tanto do elemento químico oxigênio (O) quanto o Ferro (Fe), e segundo os difratogramas de DRX foi concebível certificar a presença do óxido de ferro na fase hematita (α - Fe_2O_3) por intermédio da ficha cristalográfica 33-0664. Além disso, as micrografias do MEV sugerem morfologias diferentes a partir do aumento da temperatura de sinterização na síntese. Dessarte, como o intuito dessa rota era produção de semicondutores fotocatalíticos, fez-se necessária a utilização da técnica de espectroscopia de reflectância difusa para estimar os valores do E_g dos materiais, de maneira que os valores oscilaram entre 2,0 a 2,2 eV os quais vão ao encontro com a literatura.

Então, por intermédio dos testes de fotólise foi averiguado que o corante AM não degradou completamente no período de 1 hora, correspondendo uma eficiência máxima de 67,63% utilizando 200 μL de H_2O_2 , que representa uma concentração de 74,09 mM, por fim a eficiência de degradação aumentou acrescentando uma massa fixa de 20 mg de α - Fe_2O_3 no sistema, caracterizando o processo Foto-Fenton heterogêneo. Assim sendo, as amostras calcinadas obtiveram respostas significativas, de sorte que a amostra calcinada a 1000 °C degradou 91,764% do poluente orgânico no período de 1 hora, fato que foi correlacionado ao seu tamanho médio de cristalito ($d_{(hkl)}$) que foi maior em relação as demais amostras, conseqüentemente foi realizada uma modelagem matemática em função das concentrações de H_2O_2 e do $d_{(hkl)}$.

Portanto, o presente estudo comprovou a eficiência do método de Pechini na obtenção de nanopartículas de Fe_2O_3 com satisfatórias propriedades estruturais, assim como a sua aplicabilidade para a degradação de poluentes orgânicos por intermédio do processo Foto-Fenton heterogêneo.

7. PERSPECTIVAS

- Utilização de técnicas como COT (carbono orgânico total) bem como a espectrometria de massas com o intuito constatar que não ocorreram a formação de produtos intermediários nocivos ao fim do processo Foto-Fenton heterogêneo, além de compreender os mecanismos ou rota de degradação do corante Azul de Metileno;
- Utilização de novos contaminantes, tais como, corantes aniônicos e fármacos em geral;
- Investigação da área superficial dos fotocatalisadores sintetizados e estudos isolados de adsorção são essenciais para compreender o seu efeito na fotodegradação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H.; Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using O₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 520-529, 2009.
- ALMEIDA, C. R.; Efeito de tratamentos térmico e químico nas propriedades estruturais e eletrônicas de aerogéis de óxido de estanho. 2013. 106 f. Dissertação de Mestrado. UFSC: Florianópolis, 2013.
- ALAGIRI, M.; HAMID, S. B. A.; Synthesis, characterization and photocatalytic application of α - Fe₂O₃ microflower. *Materials Letters*, v. 136, p. 329-332, 2014.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. D. F. P. M. M.; Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.
- ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M.; Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 95, p. 215-225, 2015.
- ARAÚJO, F. V. F.; Estudo do processo Fenton heterogêneo utilizando hematita (α - Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. 2008. 183 f. Dissertação de Mestrado. URRJ: Rio de Janeiro, 2008.
- BANDARA, J.; MIELCZARSKY, J. A.; LOPEZ, A.; KIWI, J.; Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light comparison with titanium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.34, p. 321-333, 2001.
- BANDARA, J.; KLEHM, U.; KIWI, J.; Rasching rings-Fe₂O₃ composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 76, p. 73-81, 2007.
- BEMANA, H.; RASHID-NADIMI, S.; Effect of sulfur doping on photoelectrochemical performance of hematite. *Electrochimica Acta*, v. 229, p. 396-403, 2017.
- BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; BALDISSARELLI, V. Z.; GEREMIAS, R.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A.; Pyriteenhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 237-238, p. 55-62, 2012.

BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A.; Photocatalytic degradation for environmental applications - a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, p. 102-116, 2001.

BILIŃSKA, L.; GMUREK, M.; LEDAKOWICZ, S.; Textile wastewater treatment by AOPs for brine reuse. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 109, p. 420-428, 2017.

BISCO, A. P. R.; A influência de algumas variáveis sobre a reologia de polpas minerais. 2009. 99 f. Dissertação de Mestrado. UFMG: Belo Horizonte, 2009.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.; *Materials science and engineering an introduction*. 8^a edition., Ed. Wiley & Sons: New York, 2010, 1000 p.

CAO, S.; KANG, F.; YANG, X.; ZHEN, Z.; LIU, H.; CHEN, R.; Influence of Al substitution on magnetism and adsorption properties of hematite. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 228, p. 82-89, 2015.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; PINTO, R. B.; ALENCAR, W. S.; PEREIRA, S. F. P.; Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, v.92, n. 4, p.1237-1247, 2011.

CARNEIRO, P. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; ZANONI, M. V. B.; Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*, v. 74, n. 1, p. 127-132, 2007.

CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X.-Z.; Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. *Separation and Purification Technology*, v. 87, p. 1-14, 2012.

CASTRO, A. C.; Determinação quantitativa de fases em $ZrO_2 - MgO - Y_2O_3$ utilizando o método de rietveld. 2007. 94 f. Dissertação de Mestrado. USP: São Paulo, 2007.

CHANGOTRA, R.; RAJPUT, H.; DHIR, A.; Natural soil mediated photo Fenton-like processes in treatment of pharmaceuticals: Batch and continuous approach. *Chemosphere*, v. 188, p. 345-353, 2017.

CHEN, J.; XU, L.; LI, W.; GOU, X.; $\alpha-Fe_2O_3$ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. *Advanced Materials*, v. 17, n. 5, p. 582-586, 2005.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y.; Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 582-598, 2016.

- CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; SOMMA, I. D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 209, p. 358-371, 2017.
- CORONADO, J. M.; HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; FRESNO, F.; PORTELA, R.; Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications. Ed. Springer-Verlag: Londres, 2013, 348 p.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U.; The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. 2^a edition., Ed. Wiley-VCH: New York, 2003, 703 p.
- COSTA, Í. A.; Filmes de Nanopartículas de TiO₂ e Óxido de Grafeno para Fotocatálise. 2016 69 f. Dissertação de Mestrado. UNB: Brasília, 2016.
- DAVAR, F.; HADADZADEH, H.; ALAEDINI, T. S.; Single-phase hematite nanoparticles: Non-alkoxide sol-gel based preparation, modification and characterization. *Ceramics International*, v. 42, p. 19336-19342, 2016.
- DERMARCHIS, L.; MINELLA, M.; NISTICÒ, R.; MAURINO, V.; MINERO, C.; VIONE, D.; Photo-Fenton reaction in the presence of morphologically controlled hematite as iron source. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 307, p. 99-107, 2015.
- DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P.; Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 214, p. 442-448, 2011.
- DIRECTIVE, 2000.; Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Communities*, L. 327, p. 1–72. 2000.
- DONG, H.; ZENG, G.; TANG, L.; FAN, C.; ZHANG, C.; HE, X.; HE, Y.; An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*, v. 79, p. 128-146, 2015.
- DONG, Y.; XING, L.; HU, F.; UMAR, A.; WU, X.; Efficient removal of organic dyes molecules by grain-like α -Fe₂O₃ nanostructures under visible light irradiation. *Vacuum*, v. 150, p. 35-40, 2018.
- DIAS, I. N.; SOUZA, B. S.; PEREIRA, J. H. O. S.; MOREIRA, F. C.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P.; Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and

sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 247, p. 302-313, 2014.

DUTTA, A. K.; MAJI, S. K.; ADHIKARY, B.; γ -Fe₂O₃ nanoparticles: An easily recoverable effective photo-catalyst for the degradation of rose bengal and methylene blue dyes in the waste-water treatment. *Materials Research Bulletin*, v. 49, p. 28-34, 2014.

EL-SHARKAWY, E. A.; SOLIMAN, A. Y.; AL-AMER, K. M.; Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 310, p. 498-508, 2007.

EXPÓSITO, A. J.; MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; MARTÍN, S. I.; GONZÁLEZ, L.; Study of the intensification of solar photo-Fenton degradation of carbamazepine with ferrioxalate complexes and ultrasound. *Journal of Hazardous Materials*, v. 342, p. 597-605, 2018.

FERROUDJ, N.; TALBOT, D.; MICHEL, A.; DAVIDSON, A.; ABRAMSON, S.; Increasing the efficiency of magnetic heterogeneous Fenton catalysts with a simple halogen visible lamp. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 338, p. 85-95, 2017.

GIAVENO, C.; CELI, L.; CESSA, RMA.; BONIFACIO, P. M.; BARBERIS, E.; Interaction of organic phosphorus with clays extracted from oxisols. *Soil Sciences*, v. 173, p. 694-706, 2008.

GONÇALVES, G. R.; Síntese de óxidos de ferro nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos e porosos, estudo do seu comportamento térmico e aplicações em processos de adsorção. 2015. 110 f. Dissertação de Mestrado. UFES: Vitória, 2015.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A.; TiO₂ Photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 12, p. 8269-8285, 2005.

HASSEMER, M. E. N.; Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. 2006. 175 f. Tese de Doutorado. UFSC: Florianópolis, SC, 2006.

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.

HEWITT, P. G.; Física Conceitual. Tradução: Trieste Freire Ricci e Maria Helena Gravina. 9ª edição. Ed. Bookman: Porto Alegre, 2002, 816 p.

HE, X.; DE LA CRUZ, A. A.; O'SHEA, K. E.; DIONYSIOU, D. D.; Kinetics and mechanisms of cylindropermopsin destruction by sulfate radical-based advanced oxidation processes. *ScienceDirect*, v. 63, p. 168-178, 2014.

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

HENDERSON, M. A.; A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*, v. 66, p. 185-297, 2011.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B.; A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, v. 182, p. 351-366, 2016.

ILUNGA, A. K.; MEIJBOOM, R.; Catalytic oxidation of methylene blue by dendrimer encapsulated silver and gold nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 411, p. 48-60, 2016.

JEZINI, V. S.; Síntese e caracterização de óxido de ferro e do compósito óxido de ferro/óxido de grafeno reduzido para aplicação em supercapacitores. 2015. 117 f. Tese de Doutorado. UFAM: Manaus, AM, 2015.

JURADO, A.; VAZQUEZ-SUNE, E.; CARRERA, J.; LOPEZ DE ALDA, M.; PUJADES, E.; BARCELO, D.; Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Science Total Environ*, v. 440, p. 82-94. 2012.

KATZ, M. J.; RIHA, S. C.; JEONG, N. C.; MARTINSON, A. B. F.; FARHA, O. K.; HUPP, J. T.; Toward solar fuels: Water splitting with sunlight and “rust” ?. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 256, p. 2521-2529, 2012.

KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A. M.; NKAMBULE, T. T. I.; MAMBA, B. B.; Synthesis and application of hematite nanoparticles for acid mine drainage treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 1865-1874, 2018.

LELIS, D. F.; Influência de cátions Ca²⁺, Mg²⁺ e Mn²⁺ na flotação reversa de minério de ferro. 2014. 88 f. Dissertação de Mestrado. UFOP: Ouro Preto, 2014.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; JR, J. T.; Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, v. 95, 1995.

LIMA, B. H. R.; Análise estrutural de filmes finos de hematita produzidos por spin-coating para geração de hidrogênio. 2010. 72 f. Dissertação de Mestrado. UFSCAR: São Paulo, 2010.

LIMA, M. J.; SILVA, C. G.; SILVA, A. M. T.; LOPES, J. C. B.; DIAS, M. M.; FARIA, J. L.; Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 310, p. 342-351, 2017.

LI, M.; LIU, H.; CHEN, T.; LIN, W.; Nano-hematite prepared by activation of natural siderite and its performance on immobilization of Eu(III). *Applied Geochemistry*, v. 84, p. 154-161, 2017.

LIU, X.; CHEN, K.; SHIM, J.-J.; HUANG, J.; Facile synthesis of porous Fe₂O₃ nanorods and their photocatalytic properties. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 19, p. 479-484, 2015.

LIU, Y.; JIN, W.; ZHAO, Y.; ZHANG, G.; ZHANG, W.; Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃ / graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 206, p. 642-652, 2017.

LONGHINOTTI, E.; FURLAN, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. *Química Nova*, v. 29, n.3, p. 221-224, 1996.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X.C.; A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, v. 473-474, p. 619-641, 2014.

MA, J.; CHEN, K.; Origin of unusual thermomagnetic behaviors in maghemite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 112, p. 88-93, 2018.

MARIANO, F. A. F.; Preparação e caracterização de compósitos obtidos de carvão ativado (borra oleosa) e óxido de ferro sintético visando aplicação em ambiente aquoso. 2014. 91 f. Dissertação de Mestrado. UFAM: Manaus, 2014.

MAMINDY-PAJANY, Y.; HUREL, C.; MARMIER, N.; ROMÉO, M.; Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie*, v. 12, p. 876-881, 2009.

MAMERI, Y.; DEBBACHE, N.; EL MEHDI BENACHERINE, M.; SERAGHNI, N.; SEHILI, T.; Heterogeneous photodegradation of paracetamol using Goethite/H₂O₂ and Goethite/oxalic acid systems under artificial and natural light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 315, p. 129-137, 2016.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W.; Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

MÉTIVIER-PIGNON, H.; FAUR-BRASQUET, C.; LE CLOIREC, P.; Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters. *Separation and Purification Technology*, v. 31, p. 3-11, 2003.

MIAO, Z.; TAO, S.; WANG, Y.; YU, Y.; MENG, C.; AN, Y.; Hierarchically porous silica as an efficient catalyst carrier for high performance vis-light assisted Fenton degradation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.176, p. 178-185, 2013.

MIRZAEI, A.; JANGHORBAN, K.; HASHEMI, B.; BONYANI, M.; LEONARDI, S. G.; NERI, G.; Highly stable and selective ethanol sensor based on α -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by pechini sol-gel method. *Ceramics International*, v. 42, p. 6136- 6144, 2016.

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

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

MOURÃO, H. A. J.; MENDONÇA, V. R.; Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, v. 32, p. 2181-2190, 2009.

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

OLIVEIRA, E. C. M.; Desinfecção de efluentes sanitários tratados através da radiação ultravioleta. 2003. 183 f. Dissertação de Mestrado. UFSC: Santa Catarina, 2008.

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.

ONG, S. A.; MIN, O. M.; HO, L. N.; WONG, Y. S.; Solar photocatalytic degradation of mono azo methyl orange and diazo reactive green 19 in single and binary dye solutions: Adsorbability vs photodegradation rate. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 5, p. 3405–3413, 2013.

ÖZER, D.; DURSUN, G.; ÖZER, A.; Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, p. 171-179, 2007.

ORTEGA-LIÉBANA, M. C.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, E.; HIDALGO-CARRILLO, J.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; URBANO, F. J.; A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and

heterogeneous (TiO₂) photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 127, p. 316-322, 2012.

PAZ, D. S.; Síntese e caracterização do composto TiO₂ dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar. 2012. 91 f. Dissertação de Mestrado. UFSM: Santa Maria, 2012.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; PEREIRA, N.; LIMA, R.; FARIA, J. L.; GOMES, H. T.; SILVA, A. M. T.; Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 261, p. 45-52, 2015.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. S.; SALGADO, B. C. B.; Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). *Eng Sanit Ambient*, v.20, n 3, p. 347-352, 2015.

PENTEADO, P. C. M.; TORRES, C. M. A. Física – Ciência e tecnologia, v.2: Termologia, óptica, ondas. Ed. Moderna: São Paulo, 2005.

POURETEDAL, H. R.; KADKHODAIE, A.; Synthetic CeO₂ nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: Kinetics and mechanism. *Chines Journal of Catalysis*, v. 31, p. 1328-1334, 2010.

QIU, P.; YANG, H.; YANG, L.; WANG, Q.; GE, L.; Solar water splitting with nanostructured hematite: The role of annealing-temperature. *Electrochimica Acta*, v. 266, p. 431-440, 2018.

RABELO, A. C.; Nanopartículas de Pt-TiO₂ com propriedades catalíticas e fotocatalíticas. 2013. 60 f. Tese de Doutorado. UFSCAR: São Carlos, SP, 2013.

RAJENDRAN, K.; SEN, S.; Optimization of process parameters for the rapid biosynthesis of hematite nanoparticles. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, v. 159, p. 82-87, 2016.

RAVIKUMAR, K.; DEEBIKA, B.; BALU, K.; Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: Application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 122, p. 75-83, 2005.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A.; Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous materials*, v. 177, p. 70-80, 2010.

REDOUANE-SALAH, Z.; MALOUKI, M. A.; KHENNAOUI, B.; SANTABALLA, J. A.; CANLE, M.; Simulated sunlight photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole by heterogeneous photo-Fenton using a natural clay powder. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 1783-1793, 2018.

REN, G.; SUN, Y.; SUN, M.; LI, YAN.; LU, A.; DING, H.; Visible Light Enhanced Extracellular Electron Transfer between a Hematite Photoanode and *Pseudomonas aeruginosa*. *Minerals*, v. 12, p. 1-13, 2017.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T.; An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, v. 75, p. 33-51, 2015.

RIDA, K.; BOURAOUI, S.; HADNINE, S.; Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Applied Clay Science*, v. 83-84, p. 99-105, 2013.

SAJJADI, S. H.; GOHARSHADI, E. K.; Highly monodispersed hematite cubes for removal of ionic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 1096-1106, 2017.

SREEJA, P. H.; SOSAMONY, K. J.; A comparative study of homogeneous and heterogeneous Photo-Fenton process for textile wastewater treatment. *Procedia Technology*, v. 24, p. 217-223, 2016.

SHOOSHTARI, N. M.; GHAZI, M. M.; An investigation of the photocatalytic activity of nano α -Fe₂O₃/ZnO on the photodegradation of cefixime trihydrate. *Chemical Engineering Journal*, v. 315, p. 527-536, 2017.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIEIRO, M. T. C.; Nanocompósitos semicondutores ZnO / TiO₂. Testes fotocatalíticos. *Química Nova*, v. 33, n. 1, p. 85-89, 2010.

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

SOUZA, B. S.; DANTAS, R. F.; CRUZ, A.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; DEZOTTI, M.; Photochemical oxidation of municipal secondary effluents at low H₂O₂ dosage: Study of hydroxyl radical scavenging and process performance. *Chemical Engineering Journal*, v. 237, p. 268-276, 2014.

SOUZA, F. L.; LOPES, K. P.; NASCENTE, P. A. P.; LEITE, E. R.; Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: Application in water splitting. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 93, p. 362-368, 2009.

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.

STARLING, M. C. V. M.; Aplicação de Foto-Fenton solar em efluente têxtil visando à obtenção de água de reuso. 2016. 120 f. Dissertação de Mestrado. UFMG: Belo Horizonte, 2016.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A. A. U.; VALLE, J. A. B.; Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 16, n. 3, p. 245-252, 2011.

VAIANO, V.; SACCO, O.; SANNINO, D.; CIAMBELLI, P.; Environmental Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. *Applied Catalysis B, Environmental*, v. 170–171, p. 153–161, 2015.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W.; Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 72, n. 4, p. 289-302, 1998.

VERONEZE, T.; Desenvolvimento de metodologia para produção de nanopartículas de Y3Al5O12 (YAG) de tamanhos médios diferenciados. 2011. 93 f. Dissertação de Mestrado. USP: São Carlos, 2011.

VILLA, R. D.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; Environmental implications of soil remediation using the Fenton process. *Chemosphere*, v. 71, p. 43-50, 2008.

VIEIRA, J. S.; Estudo da propagação de onda eletromagnética em estrutura geológica estratificada. 2003. 177 f. Dissertação de Mestrado. UFRS: Porto Alegre, 2003.

WALSH, J.; DULTZ, S.; Effects of pH, Ca- and SO₄-concentration on surface charge and colloidal stability of goethite and hematite consequences for the adsorption of anionic organic substances. *Clay Minerals*, v. 45, p. 1-13, 2010.

WANG, C.; HUANG, Z.; Controlled synthesis of α -Fe₂O₃ nanostructures for efficient photocatalysis. *Materials Letters*, v. 164, p. 194-197, 2016.

WANG, Y.; ROLLER, J.; MARIC, R.; Novel flame synthesis of nanostructured α -Fe₂O₃ electrode as highperformance anode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 378, p. 511-515, 2018.

WANG, Z.; MA, W.; CHEN, C.; ZHAO, J.; Light-assisted decomposition of dyes over ironbearing soil clays in the presence of H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 1246-1252, 2009.

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

XU, Z.; HUANG, C.; WANG, L.; PAN, X.; QIN, L.; GUO, X.; ZHANG, G.; Sulfate functionalized Fe₂O₃ nanoparticles on TiO₂ nanotube as efficient visible light-active photo-Fenton catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 54, p. 4593-4602, 2015.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; ANG, H. M.; Equilibrium, kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption by pine tree leaves. *Water, Air and Soil Pollution, Dordrecht*, v. 223, n. 8, p. 5267-5282, 2012.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M.; Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172-184, 2014.

YIN, Q.; QIAO, R.; ZHU, L.; LI, Z.; LI, M.; WU, W.; α -Fe₂O₃ decorated ZnO nanorod-assembled hollow microspheres: Synthesis and enhanced visible-light photocatalysis. *Materials Letters*, v. 135, p. 135-138, 2014.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F.; Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v. 21, 1997.