

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

MARCELA GOMES RODRIGUES TAVARES

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HÍBRIDOS PARA
APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE FENTON HETEROGÊNEO E PROCESSOS DE
OXIDAÇÃO COM PERSULFATO**

MACEIÓ

2021

MARCELA GOMES RODRIGUES TAVARES

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HÍBRIDOS PARA
APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE FENTON HETEROGÊNEO E PROCESSOS DE
OXIDAÇÃO COM PERSULFATO**

Exame de qualificação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Carmem Lúcia De Paiva E Silva Zanta
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Santos Ribeiro

MACEIÓ

2021

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

- T231d Tavares, Marcela Gomes Rodrigues.
Desenvolvimento e avaliação de catalisadores híbridos para aplicação em processos de fenton heterogêneo e processos de oxidação com persulfato / Marcela Gomes Rodrigues Tavares. – 2021.
112 f. : il., graf., tabs. color.
- Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.
Co-orientadora: Adriana Santos Ribeiro.
Tese (doutorado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2021.
- Bibliografia: f. 97-112.
1. Fenton heterogêneo. 2. Peroxossulfato. 3. Magnetita. 4. Argila preta. 5. Polianilina. I. Título.

CDU: 661.494



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **MARCELA GOMES RODRIGUES TAVARES** intitulada: “**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HÍBRIDOS PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE FENTON HETEROGÊNEO E PROCESSOS DE OXIDAÇÃO COM PERSULFATO**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 25 de fevereiro de 2021, às 14h, por meio de videoconferência.

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta
Orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)

Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro
Coorientadora (PPGQB/IQB/UFAL)

Profa. Dra. Cintya D'Angeles do Espírito Santo
Barbosa
(PPGQB/IQB/UFAL)

Profa. Dra. Anielle Christine Almeida Silva
(IF/UFAL)

Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte
(PPGEQ/UFAL)

AGRADECIMENTOS

A Jesus Cristo por ter me sustentado até aqui, sempre evidenciando sua força em meio as minhas fraquezas. Com certeza sem Jesus eu nada teria feito!

Ao meu esposo José Carlos por ser, de fato, meu companheiro, sempre me apoiando, me incentivando nos momentos de desânimo e o melhor de tudo sempre orando a Deus por mim.

A minha mãe Givanilda, por sua preocupação e cuidado comigo, mesmo que de longe. As minhas irmãs Mariana e Vitória por sua amizade e apoio.

A minha orientadora Carmem Zanta, por todos os ensinamentos que me foram passados ao longo desses 12 anos de orientação, sempre com muita paciência.

A minha co-orientadora Adriana Ribeiro, por toda contribuição dedicada a este trabalho.

A todos os colegas de laboratório, em especial Danilo e João, suas colaborações e amizade.

Ao colega Leandro, por toda parceria e ajuda com a parte de caracterizações.

Aos laboratórios parceiros que contribuíram para as análises de caracterização GCar (Prof. Mário Meneghetti), LabMET (Prof. Pedro Florez), LSCat (Prof. Osimar Sousa), GON (Prof. Eduardo), TecNano (Profa. Camila Dornelas).

Muito Obrigada!

RESUMO

O crescente número de indústrias que surgem todos os anos tem acarretado uma grande geração de efluentes tóxicos ao meio ambiente e de difícil degradação. Estes efluentes não podem ser descartados nos corpos hídricos sem um tratamento prévio, por isso é importante o desenvolvimento de tecnologias que venham minimizar estes impactos de forma eficiente. Nesse contexto, os processos de Fenton bem como os processos oxidativos baseados em radicais sulfato, que ocorrem por meio da ativação de persulfato, são técnicas promissoras no tratamento de efluentes industriais, no entanto, quando catalisados por metais esses processos apresentam limitações como a necessidade de um baixo pH de operação e a dificuldade de recuperação e reciclagem do catalisador. Para sanar estas limitações, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos estáveis é uma ótima alternativa. Portanto, este trabalho objetivou desenvolver catalisadores heterogêneos híbridos estáveis e com boa atividade catalítica, para aplicação nas reações de Fenton e ativação de persulfato no tratamento de efluentes sintéticos contendo o corante azul reativo 19 (AR19). Os catalisadores a base de magnetita (Mag-SC e Mag-SH) foram obtidos via coprecipitação e método hidrotérmico e posteriormente caracterizados por técnicas de DRX, FTIR, DLS, MEV, MO, MET, EDX e BET. O Mag-SC apresentou melhor desempenho na reação de Fenton para a oxidação do corante, com menor tamanho de partículas (12 nm) e maior área superficial ($148 \text{ m}^2/\text{g}$), porém com reciclabilidade inviável. Após a escolha do método de coprecipitação que forneceu o melhor catalisador para a oxidação do efluente, o mesmo foi sinteticamente combinado com Argila Preta, formando o Mag-AP e em seguida este foi revestido com polianilina através de polimerização química Mag-AP-PANI. A argila aumentou a atividade catalítica da magnetita de 89 para 95%, com menor interferência do processo de adsorção, e ainda garantiu uma maior estabilidade catalítica por até 3 ciclos em processos de Fenton e 6 ciclos em foto-Fenton, com baixa lixiviação do catalisador. O Mag-AP-PANI mostrou baixo desempenho em processos Fenton (64%) mas foi melhor aproveitado no processo de foto-Fenton (92%), no qual mostrou estabilidade por até 3 ciclos com menor lixiviação que o Mag-AP. Os três catalisadores foram comparados na ativação de persulfato, e exibiram um bom desempenho tanto em pH=3 (75, 80 e 95%) quanto pH=6 (71, 70 e 92%), para Mag, Mag-AP e Mag-AP-PANI, respectivamente. Em pH=3 só mostraram estabilidade o Mag-AP por até 3 ciclos, sem lixiviação observada no limite de detecção da análise e o Mag-AP-PANI com pelo menos 6 ciclos, com baixa lixiviação. Em pH=6 apenas Mag-AP-PANI manteve-se estável por 2 ciclos. Os resultados obtidos comprovaram a viabilidade da síntese de co-precipitação como um método simples de nanopartículas de magnetita, o suporte em argila preta mostrou grande eficiência para melhorar as propriedades catalíticas da magnetita, tornando o catalisador mais estável, com maior reciclabilidade e eficiente para os processos de Fenton, o catalisador contendo polianilina revelou-se bastante promissor para ativação de persulfato em condições próximas da neutralidade e com bom desempenho catalítico, além de apresentar uma ótima reciclabilidade ainda reduziu a lixiviação do catalisador.

Palavras-chave: Fenton heterogêneo; Persulfato; Magnetita, Argila preta; Polianilina.

ABSTRACT

The growing number of industries that appear every year has resulted in a large generation of effluents that are toxic to the environment and difficult to degrade. These effluents cannot be disposed of in water bodies without prior treatment, so it is important to develop technologies that will minimize these impacts efficiently. In this context, Fenton processes as well as oxidative processes based on sulfate radicals, which occur through persulfate activation, are promising techniques in the treatment of industrial effluents, however, when catalyzed by metals, these processes present limitations such as the need to a low operating pH and the difficulty in recovering and recycling the catalyst. To remedy these limitations, the development of stable heterogeneous catalysts is a great alternative. Therefore, this work aimed to develop heterogeneous, stable hybrid catalysts with good catalytic activity, for application in Fenton reactions and persulfate activation in the treatment of synthetic effluents containing reactive blue dye 19 (AR19). The magnetite-based catalysts (Mag-SC and Mag-SH) were obtained via coprecipitation and hydrothermal method and later characterized by DRX, FTIR, DLS, MEV, MO, MET, EDX and BET techniques. Mag-SC showed better performance in the Fenton reaction for the oxidation of the dye, with smaller particle size (12 nm) and greater surface area (148 m² / g), but with unviable recyclability. After choosing the co-precipitation method that provided the best catalyst for the oxidation of the effluent, it was synthetically combined with Black Clay, forming the Mag-AP and then it was coated with polyaniline through chemical polymerization Mag-AP- PANI. The clay increased the catalytic activity of magnetite from 89 to 95%, with less interference from the adsorption process, and still guaranteed greater catalytic stability for up to 3 cycles in Fenton processes and 6 cycles in photo-Fenton, with low leaching of the catalyst. Mag-AP-PANI showed low performance in Fenton processes (64%) but was better used in the photo-Fenton process (92%), in which it showed stability for up to 3 cycles with less leaching than Mag-AP. The three catalysts were compared in the persulfate activation, and showed a good performance both at pH = 3 (75, 80 and 95%) and pH = 6 (71, 70 and 92%), for Mag, Mag-AP and Mag- AP-PANI, respectively. At pH = 3 only Mag-AP showed stability for up to 3 cycles, with no leaching observed at the detection limit of the analysis and Mag-AP-PANI with at least 6 cycles, with low leaching. At pH = 6, only Mag-AP-PANI remained stable for 2 cycles. The results obtained proved the viability of co-precipitation synthesis as a simple method of magnetite nanoparticles, the black clay support showed great efficiency to improve the catalytic properties of magnetite, making the catalyst more stable, with greater recyclability and efficiency for the Fenton's processes, the polyaniline-containing catalyst proved to be very promising for activation of persulfate in conditions close to neutrality and with good catalytic performance, besides presenting an excellent recyclability, it also reduced the leaching of the catalyst.

Keywords: Fenton heterogeneous; Persulfate; Magnetite, Black clay; Polyaniline.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação de catalisadores de Fenton heterogêneo	21
Figura 2- Unidade estrutural A) tetraédrica, e B) octaédrica dos filossilicatos.....	26
Figura 3- Estrutura dos argilominerais A) TO e B) TOT	26
Figura 4- Possíveis estruturas de polímero-óxido de ferro.....	30
Figura 5- Diagrama do mecanismo da ativação do persulfato por magnetita	40
Figura 6-Estrutura do corante têxtil Azul Reativo 19 (AR19)	43
Figura 7- Reator autoclave hidrotérmico	45
Figura 8- Difractogramas das nanopartículas sintetizadas comparada às nanopartículas comerciais.....	51
Figura 9- Espectros de infravermelho das nanopartículas sintetizadas comparadas às nanopartículas comerciais.....	52
Figura 10-Imagens de microscopia óptica de A) Mag-SC; B) Mag-SH e C) Mag-Aldrich.....	55
Figura 11- Imagens de MEV de A) Mag-SC e B) Mag-SH	56
Figura 12- Imagens de MET e distribuição de tamanho médio de partículas de A) Mag- SC; B) Mag-SH e C) Mag-Aldrich.....	57
Figura 13- Redução da absorção da solução em função do tempo de reação. Para o catalisador: A) Mag-SC e B) Mag-SH. Concentração dos catalisadores: 1 g/L e pH=3.....	60
Figura 14- Redução da absorção da solução em função do tempo de reação, variando o pH. Para o catalisador: A) Mag-SC e B) Mag-SH. Concentração dos catalisadores: 1 g/L; concentração de H ₂ O ₂ = 100 mmol/L	62
Figura 15- Redução da absorção da solução em função do tempo de reação. Para o catalisador: A) Mag-SC e B) Mag-SH. Concentração dos catalisadores: 1 g/L; concentração de H ₂ O ₂ = 100mmol/L e pH= 3 e 6	63
Figura 16- Redução da absorção da solução em função do tempo de reação, comparando os processos de Fenton e Foto-Fenton. Para o catalisador: A) Mag-SC e B) Mag-SH. Concentração dos catalisadores: 1 g/L; concentração de H ₂ O ₂ = 100mmol/L e pH=3.....	65
Figura 17- Redução da absorção da solução em função dos ciclos, comparando a reciclagem dos catalisadores A) Mag-SC e B) Mag-SH, nos processos de Adsorção e Fenton.....	66
Figura 18- Redução da absorção da solução em função do tempo de reação para diferentes catalisadores. Concentração dos catalisadores: 1 g/L; concentração do H ₂ O ₂ = 100 mmol/L e pH=3	68

Figura 19-Comparação do efeito de diferentes argilas no processo de Fenton e adsorção	74
Figura 20- Comparação do efeito catalítico e adsorptivo da Argila Preta com e sem ativação ácida.....	75
Figura 21- Eficiência de remoção do corante em função do tempo variando o catalisador A) Mag, B) Mag-AP e C) Mag-AP- PANI. Concentração de catalisador: 1g/L, concentração de H ₂ O ₂ : 100 mmol/L e pH=3	76
Figura 22- Eficiência de remoção do corante com radiação UV no processo de Fenton com Mag-AP e Mag-AP-PANI. Concentração de catalisador: 1g/L, concentração de H ₂ O ₂ : 100 mmol/L e pH=3	78
Figura 23-Eficiência de remoção do corante em função do pH 3 e 6 nos processos de adsorção, Fenton e foto-Fenton, com A) Mag-AP e B) Mag-AP-PANI. Concentração de catalisador: 1g/L, concentração de H ₂ O ₂ : 100 mmol/L	81
Figura 24- Avaliação do potencial de carga zero dos catalisadores	82
Figura 25- A) Efeito da reciclagem do catalisador Mag-AP e B) Lixiviação de ferro durante a reciclagem. Concentração de catalisador: 1g/L, concentração de H ₂ O ₂ : 100 mmol/L e pH=3	83
Figura 26- A) Efeito da reciclagem do catalisador Mag-AP-PANI e B) Lixiviação de ferro durante a reciclagem. Concentração de catalisador: 1g/L, concentração de H ₂ O ₂ : 100 mmol/L e pH=3	85
Figura 27-Efeito da concentração de PS na oxidação direta.	89
Figura 28- A) Efeito da concentração de PS na ativação por Mag; B) Efeito da concentração de PS na lixiviação de Mag	90
Figura 29- A) Efeito de diferentes catalisadores na ativação do PS; B) Lixiviação de ferro em função dos catalisadores. Concentração do catalisador: 1g/L; concentração do PS: 2mmol/L e pH=3	91
Figura 30- A) Efeito do pH na ativação do PS; B) Lixiviação de ferro em função do pH. Concentração do catalisador: 1g/L; concentração do PS: 2mmol/L.....	92
Figura 31- A) Reciclagem dos catalisadores e B) lixiviação em pH=3; C) Reciclagem dos catalisadores em pH=6.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação convencional dos principais POAs	17
Tabela 2-Comparação dos principais métodos químicos de síntese de óxido de ferro	24
Tabela 3- Classificação dos argilominerais	27
Tabela 4- Composição (% em peso) dos catalisadores.....	58
Tabela 5- Estimativas dos diâmetros das partículas medidos por DLS e DRX	53
Tabela 6- Propriedades texturais de nanopartículas sintetizadas e comerciais	59
Tabela 7- Composição química da argila preta, informada pelo fabricante	70

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AR19 – Azul Reativo 19

Mag-Aldrich- Magnetita Aldrich

Mag-AP- Magnetita-Argila Preta

Mag-AP-PANI- Magnetita-Argila Preta- Polianilina

Mag-SC- Magnetita por síntese de co-precipitação

Mag-SH- Magnetita por síntese de hidrotérmica

MO- Microscopia Óptica

PANI- Polianilina

PCZ- Potencial de carga zero

PMS- Perimonossulfato

POAs – Processos Oxidativos Avançados

POAs-RS- Processos Oxidativos Avançados- Radicais Sulfato

PS- Persulfato

PVP- Polivinilpirrolidona

TCTA- 4,4,4"-tris(N-carbazolil)trifenilamina

US- Ultrassom

UV- Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Corantes Têxteis e os Problemas Ambientais	15
2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	16
2.2.1 Processo de Fenton homogêneo.....	17
2.2.2 Processo de Fenton heterogêneo.....	19
2.2.3 Processo de Foto-Fenton	20
2.2.4 Catalisadores heterogêneos.....	21
2. 2. 4. 1 Catalisador à base de óxido de ferro	22
2. 2. 4. 2 Catalisador à base de argila	25
2. 2. 4. 3 Catalisador à base de polímeros.....	29
2.2.5 Estado da arte de processos de Fenton com catalisadores híbridos.....	31
2.3 Processos Oxidativos Avançados Baseado em Radicais Sulfato (POAs- RS)	34
3. OBJETIVOS	42
3.1 Geral.....	42
3.2 Específicos	42
4. ESTUDO COMPARATIVO DA EFICIÊNCIA DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS SINTETIZADOS POR DUAS VIAS DIFERENTES: CO-PRECIPITAÇÃO E HIDROTÉRMICA...43	
4.1 Metodologia	43
4.1.1 Reagentes	43
4.1.2 Síntese de Nanopartículas de Magnetita	43
4.1.2.1 Síntese de co-precipitação	44
4.1.2.2 Síntese hidrotérmica	44
4.1.3 Caracterização das Nanopartículas de Magnetita.....	45
4.1.4 Reação de Fenton	48
4.1.5 Reação de foto-Fenton.....	49
4.1.6 Reciclagem do catalisador	49
4.1.7 Métodos Analíticos.....	49
4.2 Resultados e Discussões	51
4.2.1 Caracterizações das Nanopartículas de Magnetita	51
4.2.2 Reação de Fenton	59

4.2.2.1	Influência da concentração de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) na reação de Fenton.....	59
4.2.2.2	Influência do pH na reação de Fenton	61
4.2.2.3	Influência do processo de adsorção no processo de Fenton	63
4.2.3	Foto-Fenton	64
4.2.4	Reciclagem dos catalisadores	66
4.2.5	Avaliação comparativa da eficiência dos catalisadores sintetizados na reação de Fenton ...	68
4.3	Conclusão.....	69
5.	AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HÍBRIDOS BASEADOS EM MAGNETITA, ARGILA PRETA E POLIANILINA COMO CATALISADORES DE PROCESSOS DE FENTON NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 19	70
5.1	Metodologia	70
5.1.1	Reagentes	70
5.2.2	Ativação ácida das argilas	70
5.2.3	Síntese do catalisador Magnetita-Argila Preta (Mag-AP).....	71
5.2.4	Síntese da Magnetita-Argila Preta-Polianilina (Mag-AP-PANI)	71
5.2.5	Reação de Fenton	71
5.2.6	Reação de foto-Fenton.....	72
5.2.7	Reciclagem do catalisador	72
5.2.8	Métodos Analíticos.....	72
5.2	Resultados e Discussões	74
5.2.1	Estudo preliminar da argila.....	74
5.2.2	Avaliação dos catalisadores Mag-AP e Mag-AP-PANI na reação de Fenton	75
5.2.3	Avaliação do catalisador Mag-AP e Mag-AP-PANI em função do pH	80
5.2.4	Reciclagem e estabilidade do catalisador Mag-AP e Mag-AP-PANI	82
5.3	Conclusão.....	85
6.	ESTUDO DE DIFERENTES CATALISADORES HÍBRIDOS NA ATIVAÇÃO DE PERSULFATO	87
6.1	Metodologia	87
6.1.1	Reagentes	87
6.1.2	Testes de oxidação direta com Persulfato (PS).....	87
6.1.3	Testes de oxidação com Persulfato (PS) ativado por catálise heterogênea	87
6.1.4	Reciclagem do catalisador	88
6.1.5	Métodos Analíticos.....	88
6.2	Resultados e Discussões	89
6.2.1	Estudo preliminar do efeito da concentração de persulfato.....	89

6.2.2 Avaliação de diferentes catalisadores heterogêneos na ativação do persulfato	90
6.2.3 Efeito do pH na ativação do persulfato com diferentes catalisadores heterogêneos.....	91
6.2.4 Reciclagem e estabilidade dos catalisadores	93
6.3 Conclusão.....	95
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	96
REFERÊNCIAS.....	97

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a necessidade de bens de consumo têm ocasionado graves impactos ambientais e conseqüentemente sociais, decorrente do aumento da geração de resíduos. As indústrias têm contribuição significativa em tais impactos, pois as atividades industriais, dos mais diversos setores, produzem todos os dias grandes volumes de águas residuais que na sua maioria são extremamente coloridas e abundantes em compostos refratários, isto é, compostos resistentes à degradação. Dentre estas indústrias, merece destaque o setor têxtil não só por sua grande importância socioeconômica, mas também por ser um dos maiores consumidores de água e corantes durante o processamento de produção (DASGUPTA et al., 2015).

É estimado que até 60% dos corantes e pigmentos sejam descartados em efluentes de operações de tingimento (KHATRI et al., 2015; Li et al., 2019) e o descarte destes efluentes em corpos hídricos representa sérios fatores de risco para o meio ambiente. A presença de corantes em corpos hídricos pode diminuir a penetração de luz nestas águas, causando a redução da fotossíntese e do estoque de oxigênio, e conseqüentemente ameaçando a vida aquática. O tratamento destes efluentes é de longa data problema de relevância ambiental, pois a maioria dos corantes sintéticos não é passível de degradação por métodos convencionais (BABAEI, 2017).

Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são considerados tecnologias promissoras para o tratamento de águas residuais, pois são capazes de degradar efetivamente uma ampla variedade de compostos não biodegradáveis. Tal capacidade destes processos está fundamentada na geração de espécies radiculares, com alto potencial de oxidação, alta reatividade e baixa seletividade na degradação de poluentes orgânicos (MUNOZ et al., 2015).

A versatilidade dos POAs permite que estes radicais sejam gerados por diferentes métodos. Dentre eles a reação de Fenton, que consiste na decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferroso para gerar radicais hidroxila. Destaca-se por possuir princípios operacionais relativamente simples e de baixo custo, além de ser cineticamente favorável (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Outra modalidade de POAs muito eficiente é a oxidação baseado na geração de radicais sulfato por meio da ativação de Persulfato (PS). As ativações mais comumente aplicadas são

por irradiação UV, calor, álcali ou catalisadores metálicos, sendo estes os mais utilizados por apresentarem uma boa relação de custo-benefício. As propriedades ecologicamente corretas e alta eficácia do ferro, em relação a outros metais, faz dele a espécie metálica mais estudada e utilizada na ativação do persulfato (SRA et al., 2014; XIAO et al., 2020).

Entretanto, esses processos quando operados em sistemas homogêneos apresentam limitações que os torna inviáveis, principalmente em escala industrial, pois para o bom desempenho da reação é necessário que essa seja conduzida em condições ácidas para evitar a precipitação dos íons férricos em solução, levando a diminuição no desempenho de decomposição do oxidante. A utilização de meio ácido acarreta a necessidade de neutralização ao final do processo, o que ocasiona gastos e a geração de um lodo (FeOH_x), isto é, um novo resíduo que requer remoção e tratamento, implicando assim no aumento de custos no processo. Além disso, a utilização de íons metálicos dificulta a recuperação e reutilização do catalisador (WANG e WANG, 2018, XIAO et al., 2020).

Essas limitações podem ser superadas através da catálise heterogênea, pois dessa maneira é possível operar as reações em valores de pH mais próximos da neutralidade, bem como facilita a recuperação e reutilização do catalisador, uma vez que este se encontra em fase sólida.

Diferentes tipos de materiais têm sido avaliados nos sistemas heterogêneos dos POAs mencionados, os quais vão desde resíduos industriais contendo ferro até catalisadores híbridos, que combinam materiais orgânicos e inorgânicos, visando um maior desempenho do catalisador. Os materiais híbridos tem recebido atenção considerável por favorecerem a obtenção de um material com propriedades que não são encontradas em materiais convencionais, tais como as vantagens de polímeros orgânicos combinadas com os proveitos de materiais inorgânicos, como os óxidos de ferro e argilominerais (JOSÉ e PRADO, 2005; DAREI et al. 2013; NIDHEESH, 2015).

Todavia, para superar as desvantagens dos processos homogêneos é preciso catalisadores heterogêneos com boa estabilidade, isto é, com baixa ou nenhuma lixiviação de ferro, e eficiente atividade catalítica em longo prazo. Com este objetivo, o presente trabalho busca desenvolver catalisadores híbridos com óxido de ferro suportado em argila e polímero condutor, para serem utilizadas como catalisadores da reação de Fenton e da oxidação via Persulfato.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corantes Têxteis e os Problemas Ambientais

O crescente número de indústrias que surgem todos os anos tem acarretado uma grande geração de efluentes contendo compostos refratários e tóxicos que podem ter efeitos adversos sobre os seres vivos caso atinjam os corpos d'água. Estas indústrias processam uma grande variedade de compostos orgânicos como matérias-primas, os quais incluem, entre outros, produtos como corantes, detergentes, fármacos e pesticidas. A utilização da água no setor industrial vai desde a lavagem de máquinas e materiais até a utilização da mesma como solvente ou meio de reações nos processos industriais (PERALTA et al., 2015; GHUGE e SAROAHA, 2018).

De acordo com Prabakar (2018), dentro da vasta quantidade de indústrias, cinco setores podem ser pontuados por infligirem o mais alto nível de risco tanto ao ambiente quanto a todas as formas de vida, são eles os setores de fabricação de papel e celulose, fabricação de carvão, petroquímico, farmacêutico e têxtil. Dentre estes o setor têxtil destaca-se por sua importante atuação socioeconômica, sendo no Brasil o 2º maior empregador da indústria de transformação, o 4º maior produtor de malhas do mundo, e referência mundial em jeanswear e homewear (ABIT, 2020). Por outro lado, este setor é um dos maiores consumidores de água e substâncias químicas complexas, incluindo corantes, gerando grandes volumes de águas residuais resultantes dos vários estágios do processamento têxtil. (BABAEI et al., 2017).

Os corantes têxteis podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo método de fixação nas fibras dos tecidos. Dentre esta classificação, os corantes reativos destacam-se por serem os mais utilizados na indústria têxtil, devido a sua versatilidade de cor, alta solubilidade em água e estabilidade química. Entretanto, as baixas taxas de fixação os colocam como responsáveis pela maior parte das poluições, pois estima-se que durante o tingimento cerca de 20-60% destes corantes são perdidos e descartados com grandes quantidades de efluentes gerado nesta etapa (KHATRI et al., 2015; Li et al., 2019).

O descarte desses efluentes em corpos hídricos, não apenas destrói a estética da natureza, mas também diminui a penetração de luz no corpo de água o que acaba interferindo na atividade fotossintética da vida aquática e afetando o teor de oxigênio dissolvido da água (WANG et al., 2009; DUARTE et al., 2013; BABAEI et al., 2017). Os principais corantes reativos contêm como grupos cromóforos as funções azo e antraquinona e os grupos clorotriazinila e

sulfatoetilsulfonila como grupos reativos, isto é, estruturas altamente complexas, de massa molecular elevada e baixa biodegradabilidade, resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e a flora aquática quando descartados em corpos d'água (GUARATINI e ZANONI, 2000; WANG et al., 2009; DUARTE et al., 2013; BABAEI et al., 2017).

Por isso se faz necessário a pesquisa e o desenvolvimento de métodos eficientes não apenas para descolorir esses efluentes, mas também para degradar estes poluentes, visando ainda potencializar a reciclagem e a reutilização destas águas.

2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs têm se destacado devido ao grande potencial que tem mostrado no tratamento de diversos tipos de efluentes contendo compostos orgânicos refratários. Estes processos consistem na geração de espécies radicalares, principalmente o radical hidroxila que constitui um dos mais poderosos oxidantes com potencial padrão de redução de $E^{\circ} = +2,8$ V. Os radicais hidroxila são espécies não seletivas que podem oxidar completamente uma ampla variedade de compostos recalcitrantes, como compostos fenólicos e clorados, convertendo-os a produtos como dióxido de carbono, água e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (MUNOZ et al., 2015; POURAN et al., 2015; GHUGE e SAROAHA, 2018).

Sob a ampla definição dos POAs existem vários sistemas que podem ser classificados de acordo com a fase reativa, homogênea e heterogênea. A fase homogênea ocorre nos casos em que as mudanças químicas dependem apenas das interações entre os reagentes químicos e os compostos alvo e ambos estão na mesma fase, já a fase heterogênea ocorre quando se utiliza um catalisador heterogêneo no sistema, como catalisadores metálicos suportados, materiais de carbono ou de semicondutores. (OLIVEIRA et al., 2014; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). Outra forma de classifica-los é pelo método de geração de radicais hidroxila, que pode acontecer a partir de processo químico, eletroquímico, sonoquímico e fotoquímico (Tabela 1) (GHUGE e SAROAHA, 2018).

Tabela 1- Classificação convencional dos principais POAs

Tipos de POAs	Químicos	Fotoquímicos	Sonoquímicos	Eletroquímicos
Principais Processos	Fenton: (H ₂ O ₂ + Fe ²⁺)	H ₂ O ₂ /UV O ₃ /UV	US O ₃ /US	Oxidação eletroquímica Eletro-Fenton
		O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /US	Foto-eletro-Fenton
		Foto-Fenton	Fotocatálise/US	Sono-eletroquímico
		Fotocatálise heterogênea	Sono-Fenton	Sono-eletro-Fenton

Fonte: Adaptado de BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014.

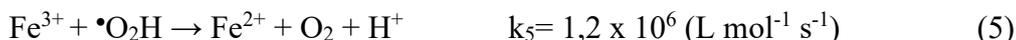
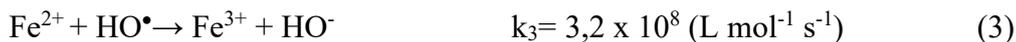
Dentre os POAs, a reação de Fenton tem se mostrado muito atraente, principalmente devido à sua simplicidade operacional, baixo custo e disponibilidade dos seus reagentes.

2.2.1 Processo de Fenton homogêneo

O processo de oxidação de Fenton pode ser conduzido de forma homogênea e heterogênea. De forma homogênea, é uma reação entre o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como oxidante e os íons de ferrosos (Fe²⁺) como catalisadores, onde os íons de Fe²⁺ são oxidados a Fe³⁺ e o H₂O₂ é reduzido a um íon hidroxilo e um radical hidroxila (Equação 1) em meio ácido, com o valor ótimo de pH igual a 3. A reação de Fenton foi proposta, inicialmente, por Henry John Horstman Fenton 1894, quando ele relatou que H₂O₂ poderia ser ativado por sais de Fe²⁺ para oxidar o ácido tartárico, mas só a partir de 1960 é que tal processo passou a ser aplicado como um POA, sendo utilizado com sucesso na remoção de contaminantes recalcitrantes (NEYENS e BAEYENS, 2003; PIGNATELLO et al., 2006, POURAN et al., 2014).



Em função da sua natureza radicalar, o processo Fenton pode envolver a ocorrência de diversas reações paralelas, as quais tornam o processo bastante complexo, tais reações são representados sequencialmente (Equações 2-6) pelo mecanismo tradicionalmente aceito, iniciado pela Equação 1 (PIGNATELLO et al., 2006).



Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 formando novamente íons ferrosos e radicais hidroperoxila (Equação 2), estes também podem atacar contaminantes orgânicos, porém de forma menos efetiva, pois possuem potencial ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$) menor que o radical hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007).

As etapas limitantes da taxa química da reação de Fenton são representadas nas Equações 2-5, onde o peróxido de hidrogênio é consumido e os íons ferrosos passam a ser regenerados a partir dos íons férricos, de forma lenta. Além disso, pode ocorrer também a eliminação do radical hidroxila através de reações radical- peróxido de hidrogênio (Equação 6) e/ou reações radical-radical (Equações 7-8), causando a redução da capacidade oxidativa do processo. (PIGNATELLO et al., 2006, NOGUEIRA et al., 2007; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014;)

As grandes vantagens do processo homogêneo de Fenton baseiam-se nos princípios operacionais relativamente simples, podendo ser realizado à pressão e temperatura ambiente; os reagentes necessários estão prontamente disponíveis, fáceis de armazenar e manusear, seguros e não causam danos ambientais; tempo de reação curto, uma vez que a reação é favorecida cineticamente, tendo uma constante de $k= 76 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; e a ausência de limitações de transferência de massa (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; MIRZAEI et al., 2017).

No entanto, várias limitações acompanham esse processo, como a dependência de uma faixa estreita de pH (2,5-3,5), isto é, necessidade muitas vezes de acidificar o meio e posteriormente neutralizá-lo ao final do processo; o custo associado a acidificação e subsequente neutralização; remoção e tratamento do lodo de hidróxido férrico gerado com a neutralização do meio, bem como a alta perda de ferro ao meio ambiente e a dificuldade de recuperação do catalisador (SOON e HAMEED, 2011; POURAN et al., 2014).

Como uma alternativa ao Fenton homogêneo, diversas pesquisas têm se concentrado nos processos heterogêneos de Fenton, buscando desenvolver catalisadores estáveis que possam superar as desvantagens do processo convencional.

2.2.2 Processo de Fenton heterogêneo

No processo heterogêneo de Fenton, um catalisador sólido é usado como fonte de ferro em substituição aos íons ferrosos que reagem com o peróxido de hidrogênio no sistema homogêneo. Enquanto estes dependem apenas de reações químicas entre reagentes e contaminantes, nas reações heterogêneas o resultado global do sistema é controlado por processos físicos na superfície do catalisador e pelas reações químicas entre contaminantes e os radicais produzidos (SOON e HAMEED, 2011; NIDHEESH, 2015).

Para as reações de heterocatalisadores nos processos Fenton, três possíveis mecanismos podem ocorrer, são eles: (I) a reação do peróxido de hidrogênio com as espécies de ferro presentes na superfície do catalisador, gerando radicais hidroxila e/ou (II) quimissorção da molécula do poluente presente no efluente e/ou (III) decomposição do peróxido de hidrogênio via fase homogênea, por meio do ferro lixiviado do catalisador para a solução (PUNZI et al., 2012; POURAN et al., 2015).

A utilização de catalisadores sólidos na reação de Fenton apresenta vantagens como a possibilidade de ampliar a faixa do pH operacional, já que o ferro impregnado no catalisador não reage com o meio levando a coagulação e complexação em pH elevado, eliminando, assim, a necessidade de pré-ajustar o pH do meio e neutralizá-lo ao final da reação; conseqüentemente reduz os problemas com o lodo formado após o tratamento. Além disso, catalisadores na forma heterogênea são mais fáceis de serem retirados da solução, lavados e reutilizados (KUAN et al., 2015, ARZATE-SALGADO et al. 2016).

Entretanto, a catálise heterogênea resulta em uma cinética de oxidação mais lenta em comparação com a reação homogênea, uma vez que apenas uma pequena fração de ferro encontra-se na superfície do catalisador, que limita a transferência de massa de moléculas reagentes, além disso, pode ocorrer também a lixiviação dos íons de ferro do catalisador afetando a estabilidade deste (PUNZI et al., 2012; MIRZAEI et al., 2017).

Nesse sentido, grande enfoque tem sido dado ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que possuam estabilidade, de forma a minimizar a lixiviação e aumentar a atividades catalíticas em longo prazo.

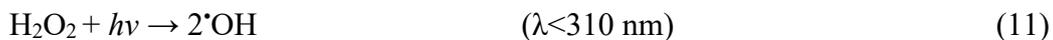
2.2.3 Processo de Foto-Fenton

O processo de foto-Fenton é uma alternativa atraente para a remoção de poluentes de águas residuais. Consiste em um aprimoramento da reação de Fenton por meio da adição de irradiação UV-vis ao processo, isto é, a combinação de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, aumentando a taxa de oxidação no meio reacional. Isto é devido a geração extra de radicais ($\cdot\text{OH}$), que ocorre por meio de duas vias adicionais (POURAN et al., 2015; LI et al., 2017):

1) Regeneração de fotoquímica de íons ferrosos (Fe^{2+}) através da foto-redução de íons férricos (Fe^{3+}) (Equação 9), os íons ferrosos recém-gerados reagem com H_2O_2 e geram radical hidroxila e íon férrico, dando continuidade ao ciclo (Equação 10) (POURAN et al., 2015).



2) E fotólise direta de H_2O_2 produzindo dois radicais hidroxilas, quando em comprimentos de onda mais curtos (Equação 11). No entanto, se houver complexos de ferro, que absorvem fortemente a radiação, a fotólise terá uma contribuição mínima no processo de fotodegradação (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; POURAN et al., 2015)



A fonte de luz no processo de foto-Fenton, tem grande influência na eficiência deste, uma vez que a fotoatividade do processo ocorre no espectro UV e próximo ao visível até 580 nm. Isso confere ao foto-Fenton a vantagem de poder utilizar a radiação solar, que oferece luz UV entre 300-400 nm e luz visível entre 400-650 nm, reduzindo os custos do processo (CARRA et al., 2015; DOWD e PILLAI, 2020).

Assim como no processo de Fenton, as reações de foto-Fenton podem ser catalisadas de forma homogênea, com o catalisador solubilizado em contato direto com o substrato em solução, ou de forma heterogênea com o ferro fixado em uma estrutura de suporte sólido, evitando a solubilização do ferro e realizando as reações na superfície do catalisador (FONTECHA-CAMARA et al., 2011; DOWD e PILLAI, 2020).

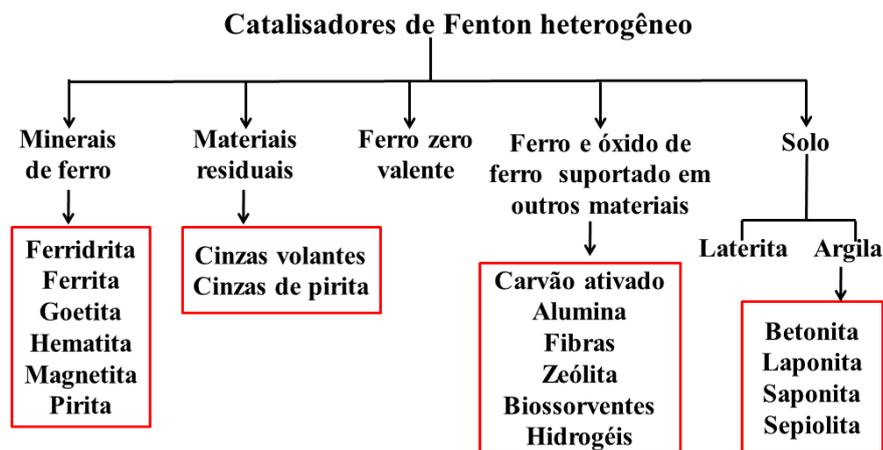
O melhor desempenho do processo foto-Fenton acontece em pH 3,0, quando os complexos hidroxil- Fe^{3+} são mais solúveis e $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ são mais fotoativos. No entanto, essa

condição implica nas mesmas desvantagens do processo Fenton, sendo conveniente o estudo e a utilização de catalisadores heterogêneos para contornar os prejuízos, mencionados anteriormente, que estão atrelados ao uso desta condição de pH (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

2.2.4 Catalisadores heterogêneos

Diversos tipos de catalisadores têm sido testados nos processos de Fenton (Figura 1), como óxidos de ferro, solos e resíduos industriais contendo ferro. Outras linhas de pesquisa centram-se em catalisadores híbridos, combinando as propriedades de compostos de ferro com as de diferentes materiais suportes, por meio de impregnação ou ancoragem (NIDHEESH, 2015). O interesse por este tipo de catalisador tem crescido, pois geralmente não se encontra materiais únicos que possuam todas as propriedades que supram efetivamente a necessidade do processo.

Figura 1- Classificação de catalisadores de Fenton heterogêneo



Fonte: Adaptada de NIDHEESH, 2015.

A combinação intencional de dois ou mais componentes que possuam propriedades físicas e/ou químicas distintas entre si resultam em um material híbrido que pode exibir novas propriedades que não são necessariamente encontradas nos componentes individuais. É possível também, obter resultados catalíticos melhorados, bem como alcançar novas finalidades resultantes dos efeitos sinérgicos entre os componentes do catalisador (JOSÉ e PRADO, 2005; SZELUGA et al. 2015; AZEVEDO et al., 2017).

Para a produção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos há uma infinidade de precursores que podem ser utilizados (polímeros, corantes, cerâmicas, sílica, óxidos, metais). A incorporação de materiais inorgânicos em materiais poliméricos é muito interessante, uma vez que combinam a funcionalidade, leveza, flexibilidade e dimensão das macromoléculas com as vantagens dos materiais inorgânicos, como a alta resistência mecânica e química e a estabilidade térmica (ALHASSEN et al., 2014; FERREIRA, 2014; ARANTES, 2017).

2. 2. 4. 1 Catalisador à base de óxido de ferro

Os óxidos de ferro existem em várias formas na natureza, sendo a goethita (FeO), magnetite (Fe₃O₄), maghemita (γ -Fe₂O₃) e a hematita (α -Fe₂O₃) os mais comumente empregados em processos catalíticos. São considerados compostos não-tóxicos e ambientalmente amigáveis, similarmente aos íons livres de ferro e podem ser facilmente preparados em condições de laboratório. (XU et al., 2012; RUALES-LONFAT et al., 2014; THOMAS et al., 2021).

A síntese e utilização de óxido de ferro com novas propriedades e funções têm sido amplamente estudadas, principalmente em dimensões nanométricas, as quais podem alterar significativamente as propriedades do material. Quando o tamanho do material diminui, a proporção de átomos da superfície aumenta, o que aumenta a reatividade e os tornam catalisadores altamente reativos com os átomos da superfície, que são os centros ativos para processos catalíticos elementares. Assim, as nanopartículas possuem propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e mecânicas únicas que surgem explicitamente devido ao seu tamanho em escala nanométrica (HANEMANN e SZABO, 2010; OLIVEIRA et al., 2013; KANGO et al. 2013).

Existem vários métodos relatados para a síntese de nanopartículas de óxido de ferro, e esta etapa é determinante nas propriedades do material que se busca obter, tais como a distribuição de tamanho, morfologia, resposta magnética e química de superfície e na homogeneidade do óxido, as quais podem influenciar de maneira decisiva a atividade catalítica do material. As metodologias de obtenção de óxido de ferro dividem-se em: métodos físicos, biológicos e químicos, sendo este último o mais utilizado. Dentre os métodos químicos ressaltam-se as principais rotas sintéticas utilizadas (OLIVEIRA et al., 2013; PANG et al., 2016):

-Co-precipitação

Consiste na reação de precipitação de um ou mais precursores (sais dos metais) em soluções básicas. A reação é conduzida a temperatura ambiente ou a alta temperatura, onde o tempo de reação pode variar de 30 minutos a algumas horas, para a precipitação do óxido de ferro. É um método simples, fácil, rápido e de baixo custo. É o método mais convencional para a síntese das fases de óxido de ferro magnetita e maghemita. A Equação 12 expressa a co-precipitação do óxido magnetita, que precipita completamente entre pH 9 e 14 (PANG et al., 2016; ABDULLAH et al., 2019):



-Decomposição térmica

Envolve a decomposição de compostos orgânicos em alta temperatura, que provoca o rompimento das ligações químicas da substância, em um forno selado ou usando solventes de alto ponto de ebulição na presença de surfactantes estabilizadores. Vários tipos de fases de óxido de ferro, tais como hematita, magnetita e maghemita podem ser sintetizadas em diferentes condições sintéticas (ABDULLAH et al., 2019).

- Hidrotérmica

O método hidrotérmico é uma reação em meio aquoso, conduzida em autoclave de aço sob alta temperatura e pressão, com o objetivo de aumentar a dissolução de precursores de ferro, bem como fraturar partículas de macronúcleo em partículas nanométricas. Inclui vantagens como alto rendimento de produtos, excelente cristalinidade das partículas com tamanho controlável e boa morfologia (HAW et al., 2010; PANG et al., 2016).

-Microemulsão

As microemulsões são dispersões termodinamicamente estáveis de fases imiscíveis, sendo uma aquosa e uma orgânica, que são estabilizadas pelo arranjo de moléculas de surfactante e co-surfactante na interface das duas fases. Por meio das interações intermoleculares, as moléculas da fase aquosa, interpostas pelas moléculas de surfactante, tendem a se isolar da fase orgânica. As gotas de água cobertas por surfactante originam os chamados nanorreatores, dentro dos quais pode ocorrer uma reação química promovendo a geração de nanopartículas. Desta forma, os óxidos de ferro são sintetizados a partir de reagentes

precursores solubilizados na fase aquosa, sob agitação vigorosa, possibilitando a troca de matéria por colisão e coalescência dos nanorreatores (FERNANDES e KAWACHI, 2010; PANG et al., 2016).

A Tabela 2 traz um resumo comparativo dos principais métodos de síntese de óxido de ferro que foram mencionados, destacando as principais vantagens e desvantagens de cada método.

Tabela 2- Comparação dos principais métodos químicos de síntese de óxido de ferro

Métodos	Solvente, temperatura e tempo de reação	Distribuição de tamanho	Controle da forma	Vantagens	Desvantagens
Co-precipitação	Água 20-90 °C Minutos	Ampla	Razoável	Simples, baixo custo, alto rendimento	Oxidação e agregação; resposta magnética fraca
Decomposição térmica	Orgânico 100-320 °C Horas-dias	Muito estreita	Muito bom	Alto rendimento, controle do tamanho	Complicada, altas temperaturas e uso de múltiplos reagentes
Hidrotérmica	Água/ etanol 150-220 °C Horas-dias	Estreita-ampla	Muito bom	Bom custo-benefício; alto rendimento	Necessidade do uso de autoclave
Microemulsão	Orgânico 20-50 °C Horas	Estreita	Bom	Partículas muito uniformes e monodispersas	Grande quantidade de solvente; baixo rendimento

Fonte: PANG et al., 2016.

Entre os vários minerais de óxido de ferro, a magnetita (Fe_3O_4) destaca-se por ser um mineral ferrimagnético que contém Fe^{2+} , além do Fe^{3+} , o que caracteriza um catalisador promissor para os processos de Fenton, já que nestes os íons Fe^{2+} têm o importante papel de iniciar a reação. Além disso, apresenta propriedades magnéticas que facilitam a separação entre

o catalisador e um meio aquoso, por meio de separação magnética. Estas propriedades são atribuídas à sua estrutura cúbica do tipo espinélio inverso, onde o sítio octaédrico contendo os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , permite que as espécies de ferro sejam reversivelmente oxidadas e reduzidas, mantendo a mesma estrutura (RUSEVOVA et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2013).

Entretanto, a magnetita é instável sob condições oxidantes, sendo oxidada lentamente para a fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que tem a mesma estrutura do tipo espinélio, mas contém apenas Fe^{3+} (RUSEVOVA et al., 2012). Além disso, o magnetismo da magnetita favorece sua agregação, em decorrência das interações entre as partículas magnéticas, as quais possuem superfície hidrofóbica. Desta forma, as partículas se amontoam e formam grandes aglomerados, resultando em aumento do tamanho das partículas e reduzindo assim sua dispersibilidade e atividade (CHOI et al., 2015).

A imobilização das nanopartículas em suportes de alta área superficial é um recurso interessante para preservar as propriedades da magnetita, aumentar a dispersão das nanopartículas e protegê-las da degradação indesejável influenciada pelo ambiente externo. Neste contexto, argilas e materiais poliméricos possuem propriedades que podem suprir tais requisitos (MUNOZ et al., 2015).

2. 2. 4. 2 Catalisador à base de argila

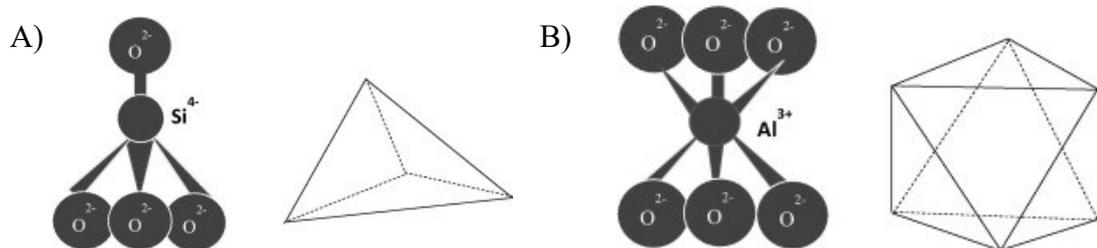
Argila é o nome dado a um sedimento de rocha constituído basicamente por um grupo de minerais denominados de argilominerais, os quais, em sua maioria, são formados por cristais com dimensões abaixo de $2\mu\text{m}$. Os argilominerais são compostos por silicatos lamelares de magnésio, alumínio e ferro hidratados, denominados de filossilicatos, que são hidrofílicos, conferem a propriedade de plasticidade às argilas e endurecem após secagem ou cozimento (BERGAYA e LEGALY, 2006; COELHO e SANTOS, 2007; BRANCO, 2014).

A estrutura cristalina dos filossilicatos consiste em folhas firmemente dispostas em camadas compostas por duas estruturas: folhas tetraédricas e octaédricas. A folha tetraédrica (T) formada por $[\text{SiO}_4]^{4-}$, onde o átomo de silício é colocado no centro do tetraedro e os quatro átomos de oxigênio estão localizados nas bordas (Figura 2A), ligado ao tetraédrico adjacente por compartilhar três cantos, obtendo um padrão bidimensional com estrutura hexagonal ao longo do plano a, b (KONTA, 1995; CECILIA et al., 2018).

Na folha octaédrica (O), os octaedros são conectados por bordas compartilhadas, obtendo-se folhas com simetria hexagonal. Os principais cátions da folha octaédrica são Al^{3+} ,

Fe^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} , o quais são rodeados por seis átomos de hidroxila ou oxigênio (Figura 2B) (CECILIA et al., 2018).

Figura 2- Unidade estrutural A) tetraédrica, e B) octaédrica dos filossilicatos

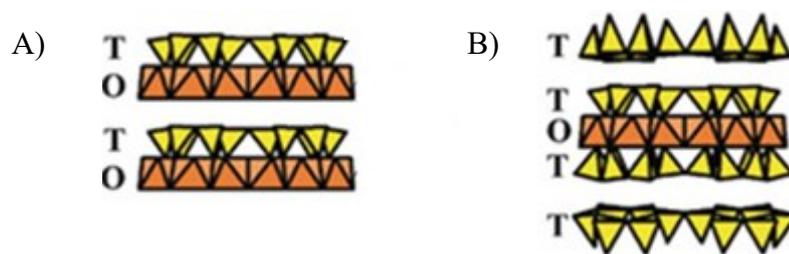


Fonte: CECILIA et al., 2018.

Esses elementos estruturais fundamentais são organizados para formar uma rede hexagonal em cada folha. De acordo com a forma que as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, formando as lamelas, os argilominerais cristalinos podem ser classificados em dois grupos (KONTA, 1995; TEIXEIRA-NETO, 2009; BALDUINO, 2016):

- a) Tipo 1:1 (TO) - onde uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica (Figura 3A).
- b) Tipo 2:1 (TOT) - onde uma folha octaédrica está intercalada no meio de duas folhas tetraédricas (Figura 3B).

Figura 3- Estrutura dos argilominerais A) TO e B) TOT



Fonte: CECILIA et al., 2018.

A complexidade e a quantidade de diferentes argilominerais, estima-se um grupo de pelo menos 41, onde cada um possui propriedades químicas distintas devido principalmente à sua forma estrutural, dificulta uma classificação objetiva. No entanto, é possível agrupar os argilominerais de acordo com a proporção de folhas em uma camada estrutural fundamental, as

substituições catiônicas existentes nos octaedros e tetraedros e a carga resultante das camadas (Tabela 3) (KONTA, 1995; BERGAYA e LEGALY, 2006).

Tabela 3- Classificação dos argilominerais

Material intercalар	<i>Carga das camadas (ζ)</i>	Tipo T:O	Grupo	Espécies
Nenhum ou H ₂ O	0	1:1	Caulinita e Serpentina	Crisotila, antigorita caulinita, nacrita
Nenhum	0	2:1	Pirofilita e Talco	Talco, willemseíta, pirofilita
Cátions trocáveis hidratado	0,2-0,6	2:1	Esmectita	Saponita, hectorita montmorilonita, beidelita
Cátions trocáveis hidratados	0,6-0,9	2:1	Vermiculita	Vermiculita trioctaédrica Vermiculita dioctaédrica
Cátions divalentes não hidratados	0,5-1,0	2:1	Mica	Ilita, Biotita, lepidolita
Folha de hidróxido	varável	2:1	Clorite	Donbassita, sudoita
H ₂ O	0	2:1	Sepiolita e Paligorsquita	Sepiolita, paligorsquita

Fonte: KONTA, 1995; BERGAYA e LEGALY, 2006.

Desta forma pode-se induzir que não existem duas argilas iguais, pois cada uma apresenta pelo menos uma propriedade distinta e essas diferenças viabilizam a investigação do impacto de suas estruturas e propriedades em diversas aplicações (MEIRA, 2001; KAUSAR et al., 2018).

Neste contexto, as argilas são vastamente utilizadas para fins de remediação ambiental, pois possuem baixo custo, já que se trata de um produto natural, de fácil extração, de abundância mundial e não são tóxicas, o que os torna materiais ecologicamente corretos. Além disso, apresentam propriedades físico-químicas interessantes, como: alta área superficial, capacidade

de troca iônica, alta sorção e propriedades catalíticas (LAZARATOU, 2020; OTUNOLA e OLOLADE, 2020).

A argila é frequentemente usada em processos de adsorção no tratamento de efluentes líquidos, pois a ampla área superficial, porosidade, carga elétrica de superfície e a capacidade de troca iônica destes materiais, faz delas adsorventes promissores na remoção de poluentes orgânicos e metais pesados. Além da adsorção na superfície externa, a região interlamelar também pode oferecer locais de adsorção, dependendo do tipo de argilomineral (expansível ou não) presente (AWAD et al., 2019; BARAKAN E AGHEZADEH, 2020).

As propriedades físico-químicas conferem, ainda, às argilas a possibilidade de serem empregadas em processos catalíticos, seja como catalisador ou mesmo como suporte para este. Algumas argilas são ricas em ferro ou óxidos de ferro, permitindo sua utilização na sua forma natural, do contrário, algumas modificações são realizadas para acentuar as propriedades do material (CECILIA et al., 2018; HADJLTAIEF et al. 2018; BARAKAN E AGHEZADEH, 2020) Algumas dessas modificações podem ser feitas por:

-Ativação ácida

A ativação se dá pela intercalação de prótons entre os espaços interlamelares da argila, causando um pequeno dano na camada de silicato e a dissolução de alguns cátions da camada octaédrica. Tal processo resulta na remoção de impurezas minerais, bem como no aumento da porosidade e da área superficial, o que favorece a utilização da argila como suporte catalítico (TEIXEIRA-NETO, 2009; BARAKAN E AGHEZADEH, 2020).

-Tratamentos térmicos

Ocorre por meio da desidratação dos cátions octaédricos dentro da folha octaédrica, que ocasiona movimentos que alteram as propriedades texturais e aumentam a capacidade de adsorção de poluentes orgânicos hidrofóbicos. A condução do aquecimento desempenha um papel importante na estrutura e composição da argila, pois ela determinará as alterações das características estruturais micro e macro da argila (OLU-OWOLABI et al., 2017, BARAKAN E AGHEZADEH, 2020).

-Pilarização

Consiste na adição de cátions de metal poli oxo-hidroxi de grande porte à estrutura da argila, substituindo os íons menores e tornando o espaço interlamelar mais acessível para os

reagentes, conseqüentemente aumentando a porosidade, área superficial e a atividade catalítica (NAVALON et al., 2010; AZNAREZ et al., 2015).

-Modificação com polímero

A adição de polímeros nos espaços interlamelares não é capaz de destruir a estrutura da argila, mas pode aprimorar as propriedades físicas e químicas do polímero individual e dos componentes da argila. A modificação pode ser feita com adsorção física, enxerto químico ou troca iônica. (BARAKAN E AGHEZADEH, 2020; MUKHOPADHYAY et al., 2020).

2. 2. 4. 3 Catalisador à base de polímeros

Os polímeros são constituídos por macromoléculas compostas por unidades de repetição (monômeros), ligadas entre si por ligação covalente. Estes materiais são quimicamente inertes e possuem excelente resistência mecânica para utilização a longo prazo, além disso sua natureza hidrofóbica lhes dá a vantagem de pré-concentrar os poluentes orgânicos na superfície, aumentando a eficiência da adsorção e subsequente oxidação destes, tais propriedades os tornam promissores para uma variedade de aplicações (Von HAUFF, 2011; PITT et al., 2011).

Este potencial está baseado nas diversas possibilidades de criar novos materiais com aplicações exclusivas, simplesmente adequando quimicamente a estrutura molecular. Desta forma, um catalisador híbrido para a reação de Fenton manterá as propriedades peculiares ao óxido de ferro, enquanto que o suporte polimérico proporcionará maior estabilidade, processabilidade e algumas melhorias causadas pela interação nanopartículas-matriz (Von HAUFF, 2011; SINGH et al., 2013).

No campo da ciência dos polímeros, os polímeros condutores são materiais bastante interessantes que exibem uma vasta diversidade de arquiteturas químicas possibilitando a obtenção de materiais personalizados, além disso apresentam propriedades como alta área de superfície e porosidade, condutividade elétrica, alto índice de dilatação e comportamento fotocatalítico, o que torna estes materiais altamente convenientes para remediação de efluentes (IDUMAH, 2021).

Os polímeros condutores fazem parte da classe dos polímeros conjugados, o quais se caracterizam pela presença de uma sequência de ligações simples e duplas alternadas. Cada ligação dupla (C=C) contém uma ligação “sigma” (σ) que forma uma ligação química forte. Por outro lado, esta mesma ligação dupla contém uma ligação “pi” (π) com elétrons menos

localizados e, por isso, mais fraca. Entretanto, para que eles se tornem condutores é necessário que elétrons sejam removidos (por oxidação) ou adicionados (por redução), criando a condução elétrica através do movimento de elétrons e/ou vacância em longas distâncias (AKCELRUD, 2003; MEDEIROS et al., 2012).

Dentre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) é a que mais tem despertado interesse científico, segundo Taghizadeh et al. (2020), principalmente em razão da sua alta processabilidade, a qual proporciona facilidade de modificações e funcionalizações através da combinação com outros materiais. Exibe também boas características físico-químicas, flexibilidade mecânica, estabilidade ambiental e síntese fácil e barata (NASAR e MASHKOOR, 2019).

A PANI tem sido amplamente explorada em diversas aplicações, no contexto de remediação de efluente seu uso inclui processos de adsorção, fotocatalise e membrana de separação, sendo a aplicação adsortiva a mais relatada, de acordo com Taghizadeh et al. (2020), nos últimos dez anos. Na perspectiva da catálise, a PANI pode atuar tanto como um material protetor quanto como um componente catalítico, a depender da sua interação com o material ao qual irá estruturar (ESKANDARI et al., 2020)

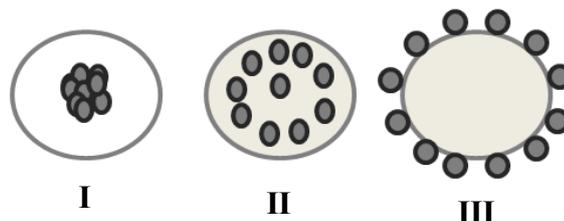
No desenvolvimento de um material híbrido, composto por um óxido de ferro magnético e polímero, a morfologia pode se dá de três maneiras, as quais irão depender da finalidade do material elaborado (GERVALD et al., 2010):

I) estruturas com nanopartículas magnéticas em um núcleo envolvido por uma casca polimérica (Figura 4I);

II) estruturas em que as nanopartículas magnéticas são uniformemente distribuídas por toda a matriz polimérica (Figura 4II);

III) estruturas representando um núcleo polimérico com uma camada superficial de nanopartículas magnéticas (Figura 4III).

Figura 4- Possíveis estruturas de polímero-óxido de ferro



Fonte: Adaptado de GERVALD et al., 2010.

A síntese destes híbridos pode ser realizada por diferentes métodos, classificadas em três grupos (GERVALD et al., 2010):

- Combinação de nanopartículas magnéticas e um polímero preparado separadamente.

Neste caso, os dois componentes do catalisador são preparados separadamente e só depois são unidos. Esta etapa subsequente pode ser realizada por dois métodos diferentes, a depender da natureza e do tamanho das nanopartículas e também da natureza do polímero. O primeiro método sucede pela introdução de nanopartículas magnéticas em microesferas poliméricas e o segundo método pela aplicação de surfactantes poliméricos na superfície de um material magnético inorgânico. Evidentemente, o primeiro requer que as microesferas poliméricas tenham poros suficientemente grandes e que as nanopartículas magnéticas sejam suficientemente pequenas.

- Preparação de nanopartículas magnéticas dentro de microesferas poliméricas ou na presença de polímeros pré-formados.

O polímero é pré-formado por polimerização em heterofase e em seguida disperso em soluções de sais de metais (tais como o ferro), os quais difundem nos poros das partículas poliméricas dispersas. Posteriormente ocorre a precipitação do óxido de ferro, por meio da reação com um álcali, incorporado no polímero.

- Polimerização de monômeros na presença de nanopartículas magnéticas.

Esta abordagem emprega diferentes métodos de polimerização de heterofase que incluem polimerização na superfície de nanopartículas, em suspensão, dispersão ou emulsão.

2.2.5 Estado da arte de processos de Fenton com catalisadores híbridos

Neste sentido, levando-se em conta a alta eficiência dos processos de Fenton, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de desenvolver catalisadores estáveis e que superem as limitações do processo, como estreita faixa de pH reacional e a geração de lodo.

Cleveland e colaboradores (2014) estudaram a oxidação de Fenton heterogênea usando magnetita suportada em nanotubos de carbono. Foi alcançada uma degradação efetiva do bisfenol A aquoso (BPA), com 97% de remoção do poluente em 6 horas de reação e o catalisador manteve-se estável durante cinco ciclos. Esta eficiência só foi alcançada em pH igual a 3 e em temperatura de 50 °C, o que contribui significativamente para a eficiência catalítica do processo. Além disso, os autores não relatam o estudo de lixiviação do catalisador,

que se faz de grande importância para garantir que não houve interferência do processo de Fenton homogêneo na reação.

Saleh e Taufik (2019) desenvolveram um catalisador híbrido depositando uma mistura de prata-magnetita sobre filme de grafeno. O catalisador foi testado na remoção de corantes por meio da reação de foto-Fenton, avaliando o efeito de parâmetros como o pH e a concentração em massa de grafeno e prata presentes no catalisador. Os resultados revelaram que a maior eficiência de remoção dos corantes é alcançada em valores de pH entre 3 e 5, e nas maiores concentrações de prata.

Os autores fizeram ainda um comparativo da eficiência do catalisador com e sem a presença de nanopartículas de prata. E relataram um aumento da eficiência bastante significativo, quando se tem a presença da prata. O catalisador foi reutilizado até quatro ciclos, apesar de perder gradualmente a sua eficiência. É importante ressaltar que a atividade catalítica do material foi reforçada pelo auxílio da irradiação UV no processo, bem como pela adição de nanopartículas metálicas.

Uma abordagem mais verde foi feita por Nadejde e colaboradores (2016), que sintetizaram três catalisadores híbridos todos baseados numa estrutura core-shell de: magnetita e quitosana, magnetita e quitosana funcionalizado com oxalato de ferro II e magnetita e quitosana funcionalizado com citrato de ferro III. A melhor eficiência na reação de Fenton foi alcançado com o catalisador funcionalizado com oxalato de ferro II, o que é atribuído a presença dos íons Fe^{2+} ligados à superfície do catalisador. Com os outros dois catalisadores os autores só conseguiram alcançar a mesma eficiência deste quando adicionaram irradiação UV ao processo. Mesmo apresentando lixiviação insignificante, é relatado que os catalisadores só foram utilizados em dois ciclos consecutivos, com queda de 20% na eficiência de degradação no segundo ciclo.

Nesse mesmo seguimento de suporte polimérico natural, Qin et al. (2015) sintetizou por co-precipitação nanopartículas de magnetita e ancorou-as em nano esferas de celulose com objetivo de testá-las como catalisador na reação de Fenton, para remoção de corante têxtil. Foi alcançada uma ótima eficiência (98%) de remoção já nos primeiros 5 minutos de reação, em pH 3; o catalisador foi utilizado por cinco ciclos sucessivos, apresentando ainda uma eficiência significativa.

Zhou e colaboradores (2018), também sintetizaram um catalisador híbrido do tipo core-shell, tendo por núcleo a magnetita e recoberta por glutathione. O material híbrido mostrou eficiência catalítica de 99% de remoção de 2,4-diclorofenol por meio da reação de Fenton heterogêneo, com

pH neutro e em 4 horas de reação. Foi avaliado também os componentes do catalisador isoladamente na reação, porém estes materiais não apresentaram nenhum efeito catalítico em pH neutro, comprovando que a interação do óxido de ferro com o suporte orgânico favoreceu o processo de oxidação. Contudo, é importante salientar que a partir de 90 minutos de reação a lixiviação do catalisador aumenta significativamente, sugerindo a interferência do processo homogêneo no mecanismo de reação.

Em se tratando dos métodos de síntese, poucos relatos são encontrados sobre catalisadores de ferro sintetizados hidrotermicamente para a utilização em processos de Fenton. Entretanto, Liang e colaboradores (2017) utilizaram-se deste método para obter um híbrido de ferro suportado em hidrochar. Os autores avaliaram a influência do pH precursor da síntese, e atestaram que este parâmetro afetou a estrutura e as propriedades dos catalisadores. O catalisador sintetizado em pH 2 apresentou os melhores resultados, com maior teor de Fe na superfície, mas com menor área superficial e volume de poros.

Todavia, isso não limitou sua eficiência catalítica na reação de Fenton, onde teve melhor desempenho que os demais catalisadores desenvolvidos. O processo foi acompanhado por 50 minutos de reação e em pH igual a 5, alcançando uma eficiência de 30% de remoção de corante. Esse percentual foi aumentado significativamente (90%) quando associada irradiação UV ao processo, mas esse aumento foi atribuído à alta concentração de ferro lixiviado, indicando que houve grande contribuição da reação homogênea para tais resultados.

Combinando os benefícios dos materiais inorgânicos com as vantagens das macromoléculas poliméricas, Wang et al. (2018) sintetizaram um compósito de Fe(III)-Argila-PANI e validaram a reatividade e a reutilização do material por meio da degradação do herbicida atrazina, em um sistema semelhante a Fenton, comparando a eficiência do catalisador com e sem a PANI. A degradação do poluente com o catalisador Fe(III)- Argila-PANI mostrou-se muito mais rápida e eficiente que a observada com catalisador Fe(III)-Argila, com os quais foi alcançado 9 e 100% de remoção do poluente, respectivamente, em 120 minutos de reação, com 1g/L de catalisador e em pH= 3. Os autores atribuíram essa eficiência ao papel do polímero condutor na reação, o qual acelerou a transferência de elétrons, promovendo a reação redox entre Fe(III) e H₂O₂ e conseqüentemente regenerando o Fe(II), possibilitando uma maior geração de radicais hidroxila.

Mecanismo semelhante foi sugerido no estudo de Djellabi et al. (2020), que sintetizaram um polímero conjugado com base em TCTA-PVP e incorporaram ao mesmo, nanopartículas de Fe₃O₄. A atividade foto-redox do material foi avaliada, através do processo de foto-Fenton,

na oxidação do corante azul de metileno, comparando a eficiência do polímero puro *versus* o polímero magnético (CP@Fe₃O₄), o qual exibiu maior taxa de degradação. Em relação a estabilidade do catalisador, não foi mencionado se houve lixiviação do catalisador e não foi investigada a reciclagem do mesmo na oxidação do corante via foto-Fenton.

Considerando a abundância e o baixo custo de argilas naturais, De León et al. (2017) pilarizaram uma argila montmorilonita bruta incorporando nanopartículas de óxido de ferro (maguemita) para catalisar processos de foto-Fenton avaliando o efeito do teor de ferro na eficiência do catalisador. Inicialmente o teor de ferro na argila era de apenas 1 %, então foram incorporadas três quantidades crescentes de maguemita (6, 13 e 17%), das quais a concentração intermediária mostrou a melhor remoção do fenol com 100% de degradação em 60 minutos.

Os autores presumiram que o acúmulo de óxido de ferro na superfície do catalisador, com 17% de ferro, impediu o acesso dos reagentes à estrutura microporosa, onde, de fato, os pilares de maguemita foram incorporados, comprovando que as propriedades texturais e estruturais do material afetam sua atividade catalítica. A argila sem pilarização não apresentou efeito catalítico, implicando que não houve contribuição desta na atividade dos catalisadores.

Em contrapartida, Hadjltaief et al. (2018) investigaram o uso de uma argila, natural e sem pilarização, como catalisador da reação de foto-Fenton e obteve 100% de remoção e mineralização do clorofenol em apenas 30 minutos, confirmando a viabilidade da utilização da argila sem modificação prévia. Contudo, não é relatada a quantificação do ferro lixiviado durante a reação ou mesmo a reciclagem do material, o que é de grande importância na avaliação da estabilidade do catalisador.

Apesar dos avanços demonstrados na perspectiva de catalisador híbrido para Fenton heterogêneo, muitas lacunas ainda precisam ser preenchidas, sobretudo, no que diz respeito à estabilidade dos materiais e a execução do processo em valores de pH mais próximos da neutralidade, o que ainda não é comum.

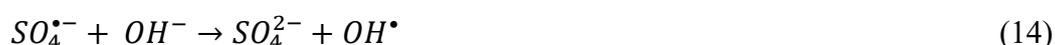
2.3 Processos Oxidativos Avançados Baseado em Radicais Sulfato (POAs- RS)

Os Processos oxidativos avançados com base em radicais sulfato (POAs- RS) são uma subcategoria de POAs, resultante de pesquisas das duas últimas décadas, onde a oxidação é promovida por radicais sulfato de forma isolada ou associado com radicais hidroxila (GIANNAKIS et al., 2021).

O precursor do radical sulfato é o peroximonossulfato (PMS) ou persulfato (PS), os quais tem despertado bastante atenção no tratamento de água e efluente, visto que estão entre os agentes oxidantes mais fortes para aplicação ambiental, com potencial de oxidação-redução de 2,01 V para PS e 1,82 V para o PMS. No entanto, o PS tem sido mais adequado para aplicações no tratamento de efluentes por apresentar propriedades superiores ao PMS, tais como maior estabilidade e solubilidade, menor custo e energia de dissociação de ligação. (BAJPAI, 2012; DING et al., 2017; WACŁAWEK et al. 2017).

Para gerar os radicais sulfatos, o oxidante precisa passar por uma ativação, que consiste na quebra da ligação peróxido (O-O) por meio de clivagem homolítica ou heterolítica, gerando os radicais com um potencial redox que varia entre 2,5-3,1 V, a depender do método de ativação. (WANG e WANG, 2018; DUAN et al., 2020).

Além dos radicais sulfatos os métodos de ativação do persulfato envolve a geração de radicais secundários que se difundem através das reações do radical sulfato. Em todos os pHs, o radical sulfato pode reagir com a água formando radicais hidroxila, que são os radicais predominantes em condições básicas (Equações 13). Por outro lado, em pH<7 os radicais sulfato se sobressaem no processo, já em condições neutras ambos os radicais contribuem igualmente no processo de oxidação (Equações 14) (LIANG e SU, 2009; TSITONAKI et al., 2010, MATZEK e CARTER, 2016).



Na presença de moléculas orgânicas o persulfato pode reagir diretamente formando radicais sulfato que propagam reações secundárias (Equação 15) ou podem criar radicais orgânicos (Equação 16), degradando gradualmente o poluente alvo (HUANG et al., 2002; MATZEK e CARTER, 2016).



Onde R representa o composto orgânico e R* o composto orgânico oxidado.

Entretanto, a escolha do método de ativação do persulfato é de suma importância para garantir uma degradação efetiva de contaminantes. A ativação pode ser feita por uma variedade de métodos, onde os mais utilizados são catalisadores metálicos, transferência de energia por meio de calor ou irradiação UV e por meio de álcalis (GIANNAKIS et al., 2021).

-Ativação por calor

Na ativação térmica do persulfato a transferência de energia por altas temperaturas (>50°C) ocasiona a fissão da ligação do peróxido, formando dois radicais sulfato (Equação 17) (MATZEK e CARTER, 2016).



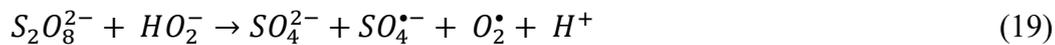
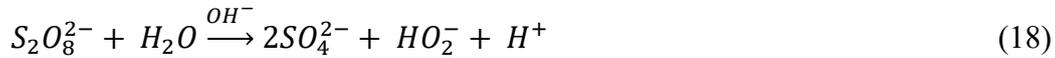
A ativação por calor é simples e bastante eficiente, pois possibilita a remediação de contaminantes em um menor tempo reacional, elimina a necessidade de usar catalisadores metálicos e a remoção dos sólidos dissolvidos resultante desse tipo de ativação, porém a necessidade de altas temperaturas inviabiliza o processo, pois além do custo demandado o aumento da temperatura eleva não apenas a ativação do PS, mas também a taxa de reações que competem com a efetiva degradação do poluente alvo, com as reações radicalares que diminuem a eficiência do processo (WILSON et al. 2013; FAN et al., 2015; DEVI et al., 2016; WANG e WANG, 2018).

Na investigação da degradação do antibiótico trimetoprima (TPM), através de persulfato termoativado, Ji et al. (2016) verificaram que a cinética da reação está diretamente relacionada como o aumento da temperatura. Onde a remoção de TMP aumentou de 57,2% em 480 min para 100% após 120 min de reação conforme a temperatura aumentou de 50 para 65°C, respectivamente. Comportamento semelhante foi observado por Fan et al. (2015) em seu estudo sobre a degradação do antibiótico sulfametazina. Entretanto, além da temperatura a concentração de persulfato foi fator determinante na eficiência do processo.

-Ativação alcalina

O mecanismo de ativação por álcali (Equações 18 e 19) requer o aumento do pH (para aproximadamente > 10) e depende da hidrólise do persulfato em ânion hidroperoxila com

consecutiva redução de outra molécula de persulfato por este ânion, levando a geração de radicais sulfato e superóxido. Além disso, quando em condições extremamente alcalinas (pH >12) o radical sulfato reage com o hidróxido para formar o radical hidroxila (OH[•]) (Equação 20) (FURMAN et al., 2010; WANG e WANG, 2018).



A presença simultânea de diferentes espécies radicalares conferi ao processo grande versatilidade, entretanto as taxas de reação do processo envolvendo persulfato de sódio em oxidação de poluentes variam de acordo com a natureza do composto orgânico (GRAÇA et al, 2017; DOMINGUEZ et al., 2019).

Neste sentido, Dominguez et al. (2019) observaram um efeito desfavorável no estudo da degradação do tetracloreto de carbono (CT) através da ativação alcalina de PS. Dentre as espécies radicalares geradas por este tipo de ativação eles deduziram que os radicais superóxidos, que possuem um curto tempo de vida, foram os únicos responsáveis pela degradação, resultando em um processo lento que alcançou apenas 36% de eficiência em 48h de reação. Os autores concluíram o estudo avaliando a adição de diferentes solventes para melhorar a estabilidade e a reatividade radical superóxido. Utilizando metanol, eles conseguiram aumentar a remoção de CT para 100% em 24h.

Além disso, algumas desvantagens ainda precisam ser contornadas nesse método, como o elevado pH de operação que requer a neutralização do efluente tratado, a interferência na especiação dos metais em meio alcalino e a necessidade de contínua adição de base para manutenção do pH alcalino e inibição de possíveis ácidos gerados a partir de reações de persulfato (WILSON et al. 2013; MATZEK e CARTER, 2016).

-Ativação por radiação UV

Ocorre pela decomposição do persulfato na presença de radiação UV, onde a energia é transferida ao ânion persulfato resultando na clivagem da ligação do peróxido e formando dois radicais sulfato (Equação 21) (MATZEK e CARTER, 2016).



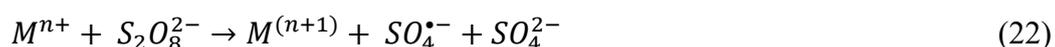
Tan et al. (2017) avaliaram a degradação de cloranfenicol, um antibiótico bastante recalcitrante, por meio de radicais sulfato gerados a partir de persulfato ativado por luz UV, este sistema foi ainda comparado com a oxidação via persulfato sem ativação. Os autores ressaltaram a necessidade da ativação do oxidante e concluíram que a luz UV é um método eficiente para isso, uma vez que a remoção do poluente foi de 23% no processo só com persulfato e de 66% no processo UV/persulfato.

Na ativação por UV é importante levar em conta o comprimento de onda, pois este tem influência no rendimento quântico do processo de ativação, conseqüentemente menores comprimentos exigem menos tempo de reação se comparado a outros comprimentos de onda. Geralmente 254 nm, é o comprimento recomendado para a ativação de persulfato (WANG e WANG, 2018). Lin e Wu (2014), confirmaram isso em seu estudo da degradação de álcool polivinílico, no qual em 365 nm a degradação chegou a 92,6% após 30 minutos de reação, enquanto que no comprimento de 254 nm a redução foi de 100% já nos primeiros 5 minutos de reação.

Alguns desafios ainda limitam esse método, principalmente em escala industrial, como o custo de implementação e manutenção, dificuldade de penetração de irradiação em condições de elevada turbidez do efluente e perda de energia em razão da absorção por matéria orgânica e outras espécies na água, impedindo a decomposição efetiva do PS (BRIENZA e KATSOYIANNIS, 2017; IKE et al, 2018).

- Ativação por metal de transição e óxido metálico

Os oxidantes podem ser ativados usando metais como prata, cobre, zinco, cobalto, manganês e ferro, sendo este um dos metais mais estudados, por se tratar de um ativador efetivo, não tóxico, abundante e mais barato que outros metais. Os metais de transição com valência mais baixa podem catalisar a quebra das ligações O-O dos ânions persulfato gerando radicais de sulfato (Equação 22), por outro lado, metais com valência mais alta podem produzir radicais menos reativos (Equação 23) (RASTOGI et al., 2009; MATZEK e CARTER, 2016; GIANNAKIS et al., 2021).





Este comportamento foi observado por Zhang et al. (2018) em um estudo da ativação de persulfato com ferro de diferentes valências (Fe^0 , Fe^{2+} e Fe^{3+}), onde alcançaram 84, 80 e 67%, respectivamente, de degradação do poluente 2,4,6-Tricloroanisol. Entretanto, os autores avaliaram, individualmente, diferentes parâmetros como a concentração do oxidante, dosagem do metal e pH, constatando que além da valência as condições experimentais, para cada um desses metais, são de extrema relevância no mecanismo de geração de radicais sulfato.

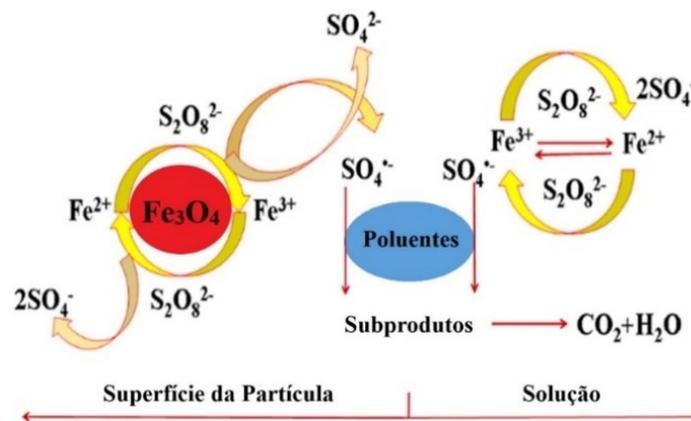
Embora a transferência de massa tenha menor influência na ativação de PS por íons metálicos dissolvidos no sistema homogêneo, o mesmo requer um baixo pH para ter os metais em um estado de oxidação conveniente na ativação, necessita de neutralização do meio ao final do processo o que causa a geração de um novo resíduo (lodo oriundo da precipitação íons férricos) e ainda apresenta dificuldades de recuperação e reutilização do catalisador (WACŁAWEK et al., 2017; WANG e WANG, 2018).

Nesse contexto, a ativação heterogênea com óxidos de ferro tem se mostrado uma alternativa promissora para evitar as desvantagens do sistema homogêneo de ativação. Os óxidos metálicos podem atuar na ativação do persulfato, pois possuem estruturas enriquecidas em metal, em muitas espécies com valência mista, que pode ser usado como um doador de elétrons na reação de decomposição do persulfato (HE et al., 2021).

Liu et al. (2018) mostraram que nanopartículas de magnetita podem ativar o persulfato para degradar poluentes recalcitrantes presentes em efluente de aterro sanitário, os autores observaram remoção de 98% da cor e 63% de remoção da DQO do efluente. Sob outra perspectiva, Li et al. (2017) sintetizaram nanopartículas de ferrita de cobre ($CuFe_2O_4$) para ativar o persulfato na degradação de p-nitrofenol. O catalisador se mostrou eficiente na ativação do oxidante resultando em uma degradação de 89% do poluente, neste caso tanto o cobre quanto o Fe^{2+} , presente no catalisador, agiram como centro catalítico do PS.

O mecanismo para catalisadores heterogêneos, como os óxidos de ferro, é semelhante a Equação 22, porém as reações catalíticas ocorrem tanto na superfície do catalisador, através da adsorção do persulfato na superfície, quanto na solução por meio dos íons lixiviados que reagem das mesma forma que na superfície do catalisador, gerando mais radicais sulfato, estes por sua vez, podem degradar o poluente formando subprodutos (Figura 5) (GAO et al., 2020).

Figura 5- Diagrama do mecanismo da ativação do persulfato por magnetita



Fonte: Adaptado de GAO et al. (2020).

Dentre os óxidos de ferro, a magnetita apresenta propriedades interessantes para a ativação heterogênea do persulfato, pois possui valência mista estável à temperatura ambiente, ter Fe (II) abundante em sua estrutura cristalina natural, apresenta propriedades magnéticas que facilitam a recuperação do catalisador e pode ser encontrada na sua forma natural ou facilmente sintetizada em laboratório, possibilitando a produção de magnetitas com diferentes composições, morfologias e propriedades de superfície (AVETTA et al., 2015; HOU et al., 2021).

Wu et al. (2018), alcançaram 90% de remoção do fármaco sulfametoxazol via oxidação de persulfato ativado por magnetita comercial, em pH= 4, 1g/L de magnetita e 120 minutos de reação. Avaliando o efeito do pH, os autores observaram uma íntima dependência da taxa de degradação com este parâmetro, de forma que o aumento do pH diminuiu a taxa de degradação. O parâmetro concentração do catalisador também mostrou influência no processo, onde concentrações acima de 1g/L inibiram a degradação do poluente. Em termos de reciclabilidade, o material mostrou potencial de até 4 reutilizações com perda desprezível do catalisador.

Os óxidos de ferro podem também ser utilizados híbridos com outros materiais, como fez Zong et al. (2020) que usou argila magnética na ativação de persulfato para degradar o herbicida atrazina. Em seu estudo, a magnetita foi sintetizada na presença da argila sepiolita, resultando em um compósito com uma boa atividade catalítica, com 66% de remoção do poluente em 90 min de reação, e estabilidade durante 4 ciclos consecutivos.

De forma semelhante, Peng et al. (2019) sintetizaram magnetita com a argila montmorilonita para ativar o persulfato na degradação do fármaco enrofloxacin e obtiveram resultados bastante interessantes com 90% de remoção do contaminante em apenas 60 minutos,

no entanto, os autores relataram uma combinação sinérgica de excelente adsorção e atividade catalítica do compósito, onde o contaminante foi adsorvido na superfície do catalisador e em seguida degradados pelos radicais ativos produzidos na superfície do material.

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Preparar catalisadores com base de magnetita suportados em argila e polímero, bem como avaliar a estabilidade e o desempenho catalítico desses materiais frente aos processos de Fenton e na oxidação via Persulfato, no tratamento de um efluente modelo, contendo do corante têxtil Azul Reativo 19.

3.2 Específicos

- Avaliar e comparar os métodos de síntese de co-precipitação e síntese hidrotérmica para obtenção das nanopartículas de magnetita;
- Caracterizar os materiais obtidos quanto às propriedades químicas, texturais e morfológicas;
- Preparar catalisadores híbridos baseados em magnetita, argila e polímero;
- Empregar os catalisadores, sintetizados, nos processos de Fenton e foto-Fenton, avaliando o desempenho catalítico e fotocatalítico dos materiais sintetizados;
- Investigar a eficiência dos catalisadores na ativação do Persulfato;
- Avaliar a estabilidade dos catalisadores em cada processo oxidativo, por meio da reciclagem e análise da lixiviação dos materiais.

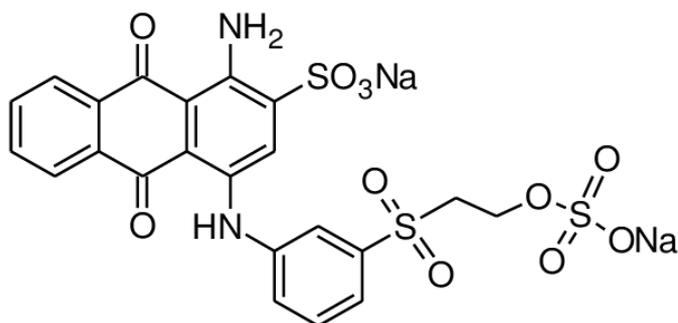
4. ESTUDO COMPARATIVO DA EFICIÊNCIA DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS SINTETIZADOS POR DUAS VIAS DIFERENTES: CO-PRECIPITAÇÃO E HIDROTÉRMICA

4.1 Metodologia

4.1.1 Reagentes

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados sulfato de ferro II heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica), sulfato de ferro III ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Neon) e cloreto de ferro III hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Synth) como precursores de ferro nas sínteses de magnetita; hidróxido de amônio (NH_4OH , Dinâmica), polivinilpirrolidona (PVP, $M=10000 \text{ g/mol}$, Vetec), ácido clorídrico (HCl , Dinâmica), hidróxido de sódio (NaOH , Qhemis), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Êxodo científica), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Qhemis), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Synth), nanopó de óxido de ferro (II,III) (Fe_3O_4 , Sigma-Aldrich), corante Azul Reativo 19, massa molecular = $626,54 \text{ g mol}^{-1}$ (AR19, Araquímica, Figura 6).

Figura 6-Estrutura do corante têxtil Azul Reativo 19 (AR19)



Fonte: GARCIA et al., 2017.

4.1.2 Síntese de Nanopartículas de Magnetita

Neste estudo foram empregados dois métodos de síntese, o de co-precipitação devido a sua simplicidade e alto rendimento, e o método de síntese hidrotérmica visando principalmente a vantagem de obter partículas com estreita distribuição de tamanho.

4.1.2.1 Síntese de co-precipitação

Adaptando a metodologia descrita por Shin et al. (2008), em água destilada foi dissolvido o estabilizante polivinilpirrolidona (PVP) em uma concentração de 3% m/v, utilizado a fim de evitar a aglomeração das nanopartículas. Nesta solução, foram adicionados, os precursores de ferro, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações de 0,023 mol/L e 0,046 mol/L, respectivamente. A solução foi agitada por 15 minutos e em seguida, com o auxílio de uma bomba peristáltica, foi iniciado o gotejamento de uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) a 1,5 mol/L, este gotejamento prosseguiu até a mistura atingir pH igual a 10, valor no qual ocorre precipitação das nanopartículas de magnetita. Após a adição da base a reação permaneceu sob constante agitação mecânica, por mais 30 minutos. Após este período o precipitado foi lavado com auxílio de um campo magnético externo para imobilizar as partículas; a lavagem foi feita repetidas vezes com água destilada, até que o sobrenadante apresentasse pH igual a 7. Por fim, as partículas de magnetita foram centrifugadas e secas sob vácuo em dessecador. O catalisador resultante dessa síntese foi denominado de **Mag-SC**.

4.1.2.2 Síntese hidrotérmica

Para esta síntese foi utilizada a metodologia adaptada descrita por Haw et al. (2010). Com água deionizada foi preparada uma solução de HCl 0,01 mol/L, nesta solução foram dissolvidos os precursores de ferro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações de 0,0625 mol/L e 0,125 mol/L, respectivamente. A mistura foi colocada na câmara de Teflon do reator e agitada mecanicamente por 5 minutos, simultaneamente foi gotejada uma solução de NaOH 1 mol/L até a mistura atingir pH igual a 12. Durante este período foi borbulhado gás nitrogênio na solução a fim de reduzir a concentração do gás oxigênio do meio. Após esta etapa, a câmara de Teflon foi imediatamente adicionado ao reator autoclave hidrotérmico de aço inoxidável (Figura 7), o qual foi levado à estufa a uma temperatura de 200 °C por 1 hora. Posteriormente, a autoclave foi arrefecida naturalmente e o precipitado foi recuperado, seguindo para lavagem com etanol 50% até que o sobrenadante apresentasse pH igual a 7. Finalmente, as nanopartículas de magnetita foram secas em estufa a 45°C por 24 h. O catalisador resultante dessa síntese foi denominado de **Mag-SH**.

Figura 7- Reator autoclave hidrotérmico



Fonte: <http://pt.toptiontech.com/laboratory-reactor>

4.1.3 Caracterização das Nanopartículas de Magnetita

- **Difração de raios X (DRX)**

Este método permite a análise estrutural das nanopartículas, possibilitando o conhecimento da estrutura cristalina e fases presentes no material. Quando raios-X interagem com uma substância cristalina, forma-se um padrão de difração que pode ser comparado com bancos de dados conhecidos da literatura. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD-6000. As análises foram realizadas usando radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de $\lambda=0,154056$ nm, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de varredura (2θ) de 10 a 70 graus. As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores no Núcleo de Pesquisa Multidisciplinar (Severinão) da UFAL.

Foram estimados os tamanhos médios das partículas por meio da equação de Scherrer (Equação 24), que calcula o diâmetro de cristalito a partir da curva de DRX tendo como base a largura à meia altura (FWHM) do pico de maior intensidade e mais bem definido obtido nos difratogramas, que neste caso é o pico de reflexão correspondente ao plano (311) em aproximadamente 35° .

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (24)$$

Onde D é o diâmetro médio da partícula; k é a constante de Debye-Scherrer que depende da forma das partículas, neste caso para as partículas esféricas da magnetita o valor utilizado foi de $k=0,94$; λ é o comprimento de onda; β é a largura à meia altura do comprimento de onda e θ é o ângulo de Bragg.

- **Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy- FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) é capaz de identificar diferentes ligações químicas entre átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais, as quais absorvem energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos (SOUZA et al., 2014). Foi utilizada para analisar as mudanças nas ligações químicas superficiais dos principais grupos funcionais presentes na amostra. Os espectros foram obtidos em Espectrômetro Shimadzu, modelo PRESTIGE 21, com resolução de 4 cm^{-1} , realizando 50 varreduras por amostra na faixa espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, utilizando partículas de KBr. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais no Instituto de Física da UFAL.

- **Espalhamento de luz dinâmico (Dynamic Light Scattering-DLS)**

O espalhamento dinâmico de luz é uma técnica não invasiva que mede as flutuações dependentes do tempo na intensidade do espalhamento devido ao movimento browniano das partículas e, analisando essas flutuações, determina o coeficiente de difusão translacional das partículas, a partir do qual é medido raio hidrodinâmico destas, sendo possível assim, dimensionar o tamanho médio e o perfil de distribuição de tamanho das partículas na amostra (MOORE e CERASOLI, 2010). Análise de DLS foi realizada em um equipamento Microtrac S3000 e as medidas foram por meio da média de 10 varreduras de 15 segundos cada, utilizando o modelo para partículas irregulares. As análises foram realizadas no Laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR) no Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL.

- **Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia óptica (MO)**

A morfologia da superfície e tamanho das nanopartículas foi caracterizada através de imagens de diferentes técnicas de microscopias.

A microscopia eletrônica de transmissão fornece imagens que são formadas na leitura de um feixe de elétrons que atravessam a matéria. Os sinais captados pelo bombardeio de feixe de elétrons são captados por um anteparo que fornece uma imagem bidimensional do material da amostra (QUEIROZ et al., 2012). As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2 Spirit Twin usando filamento de LaB6 e operando a 120 kV, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Transmissão (LabMET) no Instituto de Física da UFAL. As imagens foram obtidas pelo software TIA off-line 4.7.1 e o tamanho médio das partículas foi calculado usando o software de processamento de imagem ImageJ, com a contagem de cerca de 80 partículas.

Na microscopia eletrônica de varredura, assim como a técnica de MET, é fundamentada na irradiação de um feixe de elétrons que realizam a varredura irradiando a superfície da amostra, produzindo sinais elétricos que são traduzidos na forma de imagem (KLEIN E DUTROW, 2012). As amostras foram metalizadas durante 5 minutos com alvo de ouro e corrente de 10 mA e a análise realizada em um microscópio Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais no Instituto de Física da UFAL.

A microscopia óptica utiliza propriedades óticas como brilho, cor, traço e luminescência relacionadas com a interação da luz no material como critério de identificação e avaliação qualitativa (KLEIN E DUTROW, 2012). A amostra é iluminada por um feixe de luz produzido por lâmpada incandescente, onde através de um sistema de lentes, obtém-se a ampliação da imagem possibilitando a observação de detalhes. As análises foram ampliadas e realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais no Instituto de Física da UFAL em um microscópio Digilab, modelo DI-136B.

- **Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (Energy dispersive X-ray- EDX)**

A composição elementar dos catalisadores sintetizados foi confirmada usando espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) Shimadzu, modelo EDX-700. A partir de excitação por meio de um feixe de raios-X, são medidas as intensidades dos raios-X que são característicos de cada elemento que constitui a amostra, sendo a intensidade da radiação emitida diretamente proporcional à concentração da espécie (NAGATA et al., 2001). As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas (TecNano) no Instituto de Ciências Farmacêuticas da UFAL.

- **Análise de área superficial e porosidade por adsorção de N₂**

As propriedades texturais dos catalisadores foram estimadas por adsorção de nitrogênio a 77 K com um Micrometrics, modelo ASAP 2020; a área superficial foi calculada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e para calcular o volume e a distribuição dos tamanhos dos poros foi usado o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH). As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores no Núcleo de Pesquisa Multidisciplinar (Severinão) da UFAL.

4.1.4 Reação de Fenton

A eficiência catalítica e a estabilidade dos catalisadores resultantes da síntese de coprecipitação (Mag-SC) e síntese hidrotérmica (Mag-SH) foram avaliadas na reação de Fenton na remoção do corante Azul Reativo 19 (AR19) de um efluente sintético com concentração inicial de 0,075 g/L de corante, dissolvido em água destilada. As reações foram realizadas em um reator de bancada em batelada com um volume total de 25 mL do AR19, sob constante agitação. Para este estudo a concentração do catalisador foi fixada em 1 g/L e variou-se os parâmetros: concentração de H₂O₂ (50 e 100 mmol/L) e o pH da solução (3 e 6). O ajuste do pH foi feito com soluções de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio, ambas com concentração de 0,1 mol/L. As reações foram monitoradas por um período de 60 minutos, com análises em intervalos pré-determinados.

4.1.5 Reação de foto-Fenton

A eficiência dos catalisadores foi avaliada também na reação de foto-Fenton para remoção do corante Azul Reativo 19 (AR19) de um efluente sintético com concentração inicial de 0,075 g/L em solução aquosa irradiada por uma lâmpada UV de vapor de mercúrio (Philips) sem o bulbo de vidro, com potência de 125W, dentro de uma caixa de madeira para evitar dispersão da radiação. As concentrações do catalisador e do H₂O₂ foram fixadas em 1 g/L e 100 mmol/L, respectivamente, e o pH da solução foi investigado em dois valores (3 e 6). As reações foram realizadas em um reator de bancada em batelada com um volume total de 25 mL de solução sob agitação constante. As reações foram monitoradas por um período de 60 minutos, com análises em intervalos pré-determinados.

4.1.6 Reciclagem do catalisador

Para avaliar a estabilidade do catalisador foi realizado um estudo de reutilização do mesmo. A reciclagem ocorreu sem nenhum tipo de tratamento regenerativo do catalisador, sendo reutilizado em ciclos consecutivos de 60 minutos. Após cada ciclo o catalisador foi apenas separado, por um campo magnético externo, do efluente tratado e inserido em uma nova solução de corante, iniciando um novo ciclo reacional.

4.1.7 Métodos Analíticos

- **Análise espectrofotométrica**

Para avaliar a eficiência do processo de oxidação, a coloração do efluente foi monitorada em espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis, modelo Multispec-1501. Os espectros de absorção da solução foram registrados em função do tempo de reação. A absorbância foi medida no comprimento de onda de maior absorbância do corante AR19, $\lambda = 591$ nm e a eficiência de remoção da cor foi determinada pela Equação (25).

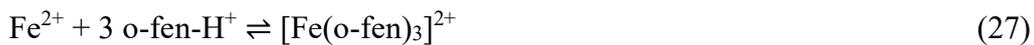
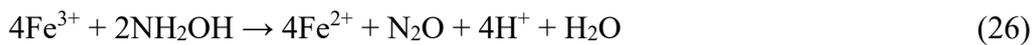
$$Eficiência (\%) = \frac{Abs_{t=0} - Abs_{t=x}}{Abs_{t=0}} * 100 \quad (25)$$

Onde $abs_{t=0}$: absorvância inicial do efluente; $abs_{t=x}$ = absorvância em tempos variados da reação.

- **Lixiviação do ferro**

A quantificação do ferro lixiviado do catalisador foi realizada por meio do método colorimétrico da o-fenantrolina que determina a concentração de ferro total na solução. A análise baseia-se na formação e detecção de um complexo de ferro formado pela reação de íons ferrosos com a o-fenantrolina. O complexo possui coloração alaranjada e a intensidade da cor está diretamente relacionada à concentração de ferro na amostra, sendo detectada na região do espectro visível, no comprimento de onda de $\lambda = 510$ nm.

Neste método todo o ferro solubilizado é reduzido a Fe^{2+} empregando um agente redutor, hidroxilamina, (Equação 26) e o ferro total é determinado através da complexação do Fe^{2+} com a o-fenantrolina (Equação 27) em pH tamponado em 4,7. O pH da reação é importante uma vez que, em valores de pH muito baixos, a espécie desprotonada da o-fenantrolina pode não estar presente na concentração necessária para a formação quantitativa do complexo com o Fe^{2+} (CARDOSO et al., 1993; BREITKREITZ et al., 2014).



Em um balão de 10 mL, foram adicionados: 5 mL da amostra, 100 μ L de uma solução de cloridrato de hidroxilamina (100 g/L), 1 mL do tampão ácido acético/acetato de sódio (1 mol/L) e 500 μ L de uma solução de o-fenantrolina (1 g/L). O volume do balão foi completado com água destilada, a solução foi agitada e após 10 minutos foi submetida à leitura de absorvância em um espectrofotômetro UV-Vis (ABNT, 1997).

Em todos os testes, bem como na etapa de caracterização foi avaliado também o comportamento de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) comercial da Sigma-Aldrich, como parâmetro de comparação.

4.2 Resultados e Discussões

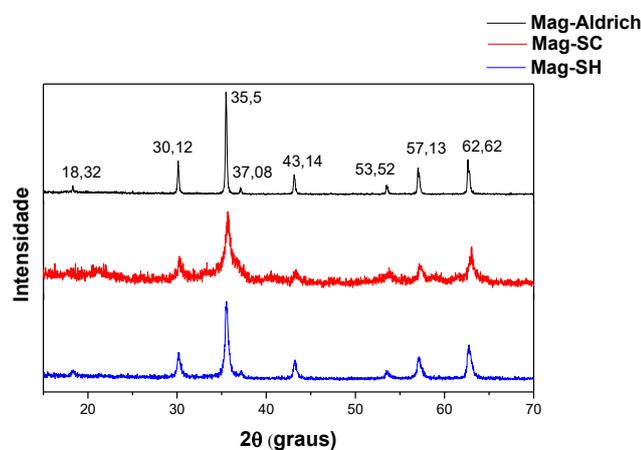
Para facilitar a discussão adotou-se a nomenclatura **Mag-SC** para as nanopartículas de magnetita sintetizadas via coprecipitação, **Mag-SH** para as nanopartículas sintetizadas via síntese hidrotérmica e **Mag-Aldrich** para as nanopartículas comerciais.

4.2.1 Caracterizações das Nanopartículas de Magnetita

- **Difração de raios X (DRX)**

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X com o intuito de avaliar a cristalinidade do material sintetizado, caracterizar a fase do óxido e estimar o tamanho das partículas. Os difratogramas de raio-X obtidos (Figura 8) apresentaram picos de difração nos ângulos 2θ em $18,32^\circ$, $30,12^\circ$, $35,5^\circ$, $37,08^\circ$, $43,14^\circ$, $53,52^\circ$, $57,13^\circ$ e $62,62^\circ$, os quais são característicos, respectivamente, aos planos cristalográficos da magnetita (JCPDS 19-0629), de estrutura cúbica de face centrada: (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) (HU et al., 2011; HASSANI et al., 2018). Além disso, os mesmos picos foram observados no difratograma das nanopartículas de magnetita comercial.

Figura 8- Difratogramas de raio-X das partículas de magnetita sintetizadas comparada às partículas de magnetita comercial



Fonte: O Autor, 2021.

Apesar das partículas sintetizadas assemelharem-se as partículas comerciais em relação à fase do óxido obtido, isto é, a magnetita; percebe-se certa diferença sobre o grau de

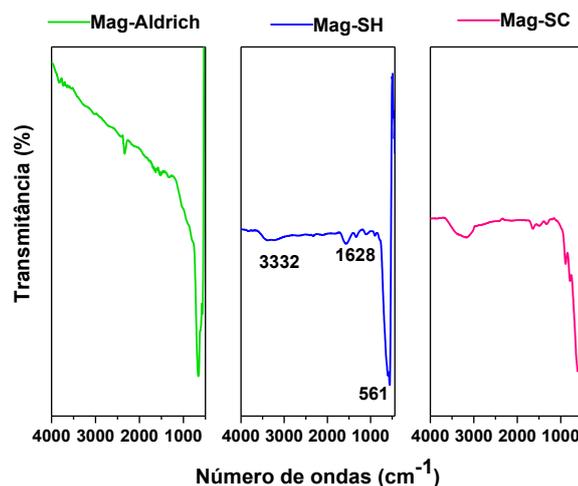
cristalinidade. Os difratogramas do catalisador Mag-Aldrich apresentaram uma maior cristalinidade, evidenciada por picos de difração de maior intensidade, bem definidos e mais estreitos, este mesmo comportamento foi verificado na amostra do catalisador Mag-SH, porém com mais regiões difusas referentes à contribuição amorfa.

Já o catalisador Mag-SC mostrou picos mais largos e de menor intensidade, indicando um menor grau de cristalinidade e maior presença de fase amorfa, em relação às demais amostras; esta diminuição da cristalinidade é reforçada pela presença do estabilizante polimérico amorfo utilizado na síntese de co-precipitação, uma vez que o revestimento promovido pelo estabilizante pode absorver parte da radiação, contribuindo para a atenuação da intensidade dos picos (PANTA, 2013).

- **Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy- FTIR)**

Na Figura 9 é demonstrada uma comparação entre os espectros de FTIR dos catalisadores sintetizados e das nanopartículas de magnetita comercial. Os materiais não apresentam grandes diferenças entre si. As bandas analisadas que se encontram entre 550 e 600 cm^{-1} representam vibrações de ligação Fe-O, confirmando a presença do óxido de ferro. Já as bandas na região de 1628 e 3330 cm^{-1} , correspondem a vibração -OH presente nas amostras devido à água adsorvidas na superfície das nanopartículas de óxido de ferro, decorrente do meio em que foram realizadas as sínteses (ZHANG et al., 2018).

Figura 9- Espectros de infravermelho das partículas de magnetita sintetizadas comparada às partículas de magnetita comercial



Fonte: O Autor, 2021.

Entretanto, as bandas referentes à presença de água no material não são observadas nas partículas comerciais apenas naquelas sintetizadas. Estas bandas são observadas em menor intensidade nas partículas obtidas por síntese hidrotérmica e secas em estufa e um pouco mais intensas nas partículas sintetizadas por co-precipitação e secas em dessecador, o que aponta uma dependência do método de secagem do material.

- **Espalhamento de Luz Dinâmico (Dynamic Light Scattering-DLS)**

Por se tratar de uma técnica simples, barata e de maior disponibilidade, a análise por DLS foi utilizada para uma primeira estimativa do tamanho das partículas, a fim de embasar e compreender melhor o comportamento dos catalisadores na reação de Fenton. O diâmetro das partículas obtido por DLS foi comparado ao valor do diâmetro do cristalito, obtido pela equação de Scherrer.

As amostras foram preparadas de duas maneiras, com e sem filtração prévia da solução analisada por DLS. A Tabela 5 apresenta os valores do diâmetro hidrodinâmico das partículas em suas respectivas distribuições de tamanho.

Tabela 4- Estimativas dos diâmetros das partículas medidos por DLS e DRX

Magnetita	Amostras não filtradas		Amostras filtradas		Diâmetro _{DRX} (nm)
	Diâmetro (μm)	Distribuição (%)	Diâmetro (nm)	Distribuição (%)	
Mag-SC	0,84	80,20	14,70	80,80	6,70
	1,69	10,70	5,88	19,20	
	2,50	9,10			
Mag-SH	1,96	44,30	8,31	40,70	13,20
	3,91	36,90	12,20	46,00	
	5,86	18,80	16,10	13,30	
Mag-Aldrich	1,83	66,00	7,17	70,30	37,00
	3,60	10,70	10,43	8,70	
	5,35	23,30	13,70	21,00	

As amostras que não foram filtradas apresentaram partículas com diâmetros micrométricos e com uma distribuição polidispersa. O catalisador Mag-SC apresentou diâmetros menores do que os que foram observados para o catalisador Mag-SH. Os resultados obtidos dos diâmetros baseiam-se no fato de que esta análise considera o raio hidrodinâmico da partícula, contendo não apenas a partícula, mas também a camada de solvatação hidrodinâmica, o que acaba por superdimensionar as partículas. Além disso, o DLS é bastante sensível a pequenas quantidades de partículas grandes, sejam elas por agregação ou por contaminação, o que também influencia na mudança das medidas baseadas no DLS para tamanhos maiores (CUMBERLAND e LEAD, 2009; SILVEIRA JUNIOR, 2017).

Para partículas magnéticas de óxido de ferro, como a magnetita, a tendência de aglomeração é ainda mais forte por causa da interação hidrofóbica destas partículas. Esses aglomerados exibem fortes atrativos magnéticos dipolo-dipolo entre eles, e mostram comportamento ferromagnético o que causa a aproximação dos aglomerados por magnetização mútua, conseqüentemente aumentando a agregação e dificultando uma estimativa mais precisa do tamanho da partícula (ALI et al., 2016).

Intentando minimizar este efeito dos aglomerados nas medições, as soluções contendo as amostras foram filtradas, em filtro de $0,45\mu\text{m}$ e analisadas novamente. Desta vez, os tamanhos médios das partículas foram obtidos em escala nanométrica e em valores mais semelhantes com os aqueles obtidos pelo cálculo do diâmetro do cristalito na equação de Scherrer.

Como parâmetro de comparação, uma amostra de nanopartículas de magnetita comercial Sigma-Aldrich com diâmetro menor que 50 nm, determinado por microscopia eletrônica de varredura, foi avaliada. Analisando este material na amostra não filtrada também foi obtido um diâmetro muito superior ($2,01\mu\text{m}$) ao diâmetro informado pelo fabricante, como nas demais partículas analisadas. Em contrapartida, o diâmetro do cristalito de 37 nm mostrou-se mais condizente com o valor pré-determinado deste material.

Alguns autores compararam o tamanho da partícula por diferentes métodos e perceberam semelhança entre os valores obtidos por DRX e microscopia. Kusigerski et al. (2019) obtiveram tamanhos de partícula de 4, 7 e 162 nm para DRX, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e DLS, respectivamente. O mesmo foi observado por Klekotka et al. (2018), que compraram o tamanho da partícula medidos por DRX, MET, espectroscopia Mössbauer e DLS, obtendo maior conformidade nas três primeiras análises, 13, 11, 11,8 e 78,7 nm, respectivamente.

- **Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), Microscopia óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Na Figura 10A-C as imagens obtidas por microscopia óptica, de forma geral, mostraram um grande aglomerado de partículas heterogêneas para as três amostras. As Figuras 10A-B correspondem as partículas sintetizadas Mag-SC e Mag-SH, respectivamente, ambas exibiram aglomerados finos sem uma forma definida e com alguns pontos de cor alaranjada que dão indícios de oxidação na superfície dos materiais. De outro modo, a partícula Mag-Aldrich (Figura 10C) apesar da aglomeração exibiu um formato mais esférico e sem os pontos alaranjados observados nas demais amostras. As imagens de MEV (Figura 11A-B) possibilitaram uma aproximação mais profunda da superfície das amostras que mostram os aglomerados, que são inerentes às nanopartículas de magnetita, mas agora é possível perceber pequenas esferas agregadas.

Figura 10-Imagens de microscopia óptica de A) Mag-SC; B) Mag-SH e C) Mag-Aldrich

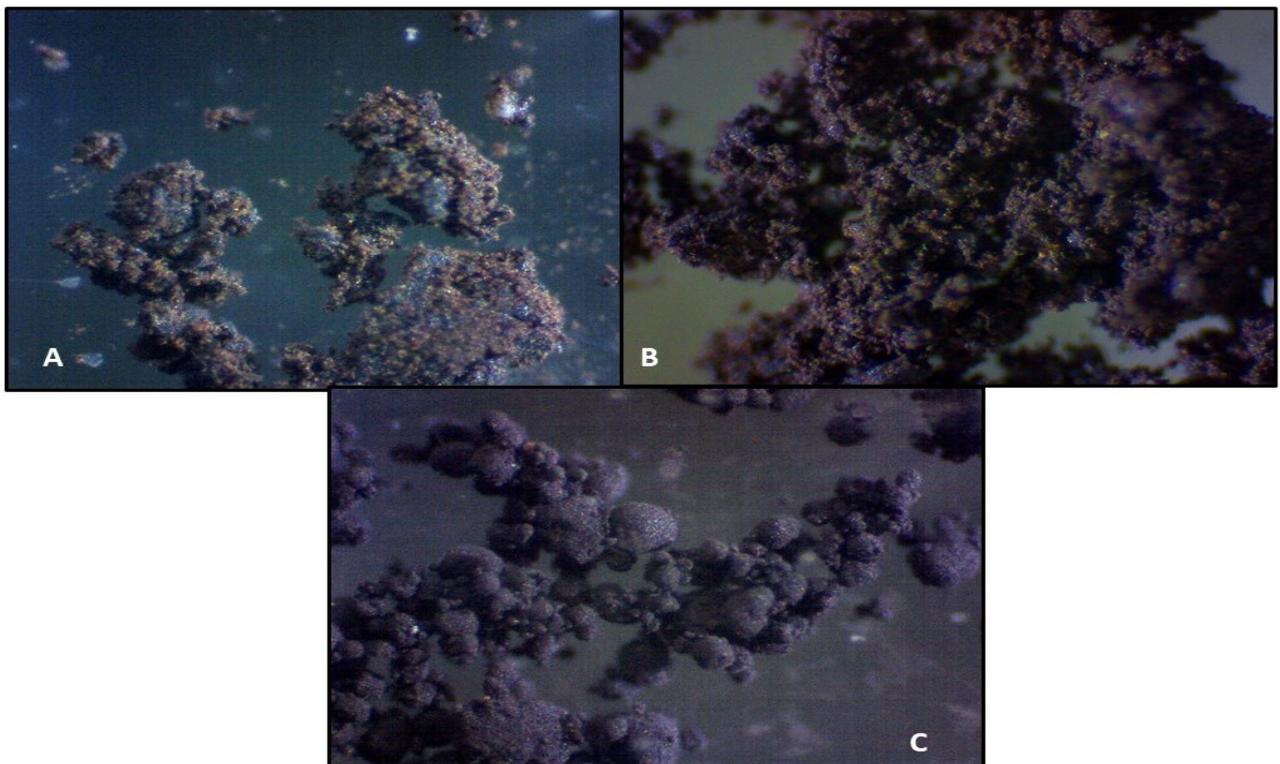
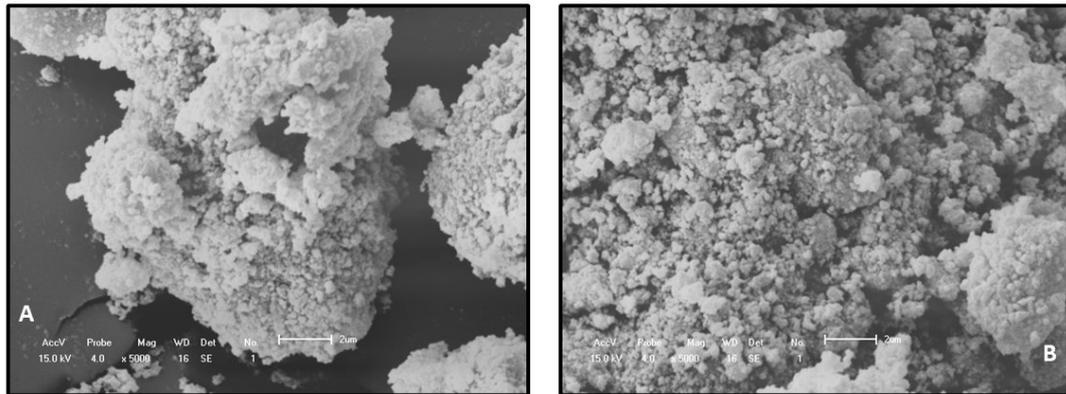


Figura 11- Imagens de MEV de A) Mag-SC e B) Mag-SH

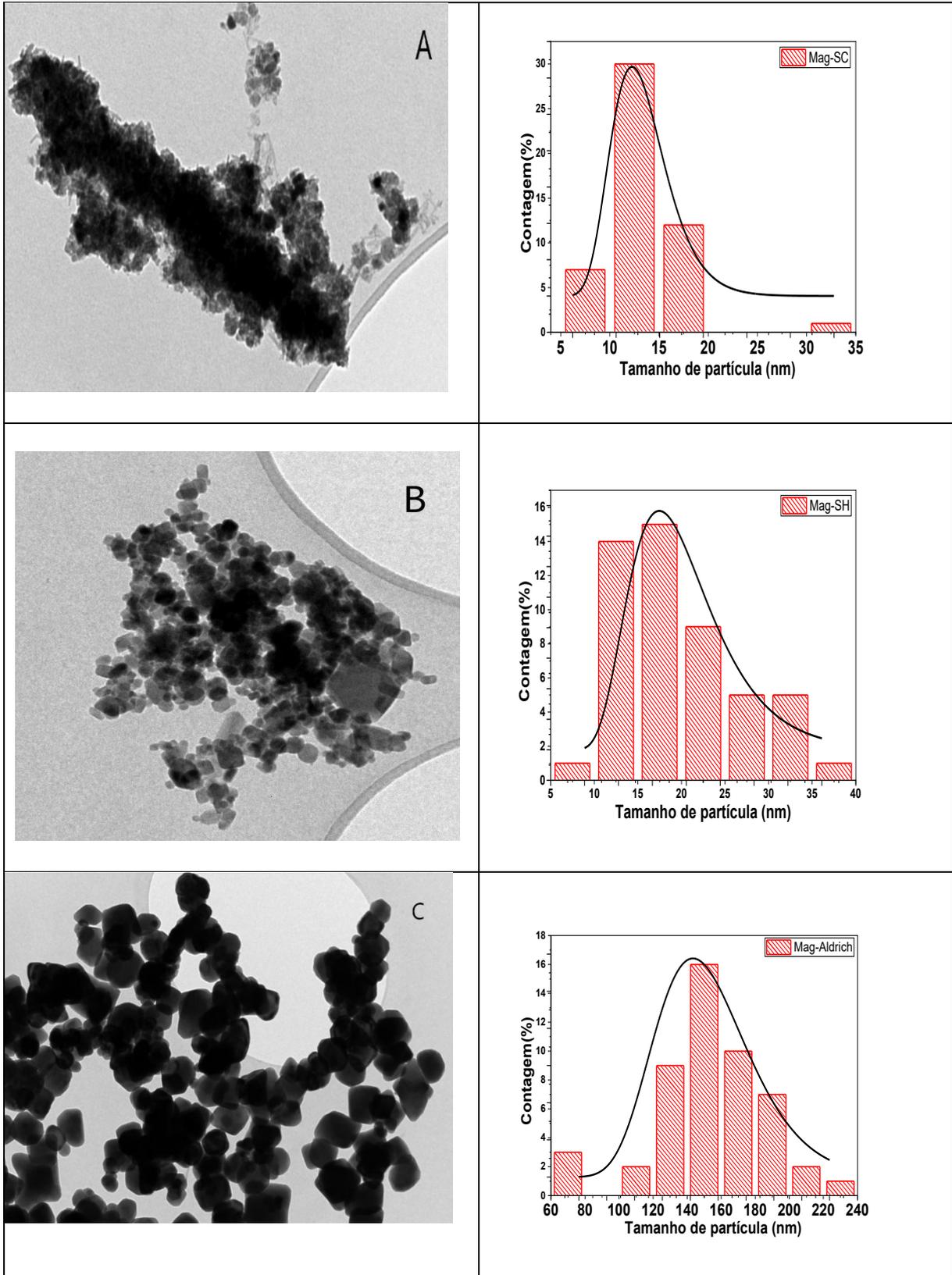


Além da morfologia, com as imagens de TEM, ilustradas na Figura 12, foi possível investigar de forma mais nítida tanto a morfologia quanto a distribuição do tamanho médio das partículas. Todas as amostras exibiram aglomeração, mas esta foi mais marcante nas partículas de Mag-SC (Figura 12A), que apresentaram uma morfologia quase esférica com uma distribuição monodispersa de tamanho médio de partículas de 12 nm estimado pelo ajuste log-normal do histograma de tamanho.

Já as partículas obtidas por síntese hidrotérmica (Figura 12B) apresentaram morfologia esférica bem definida com partículas de tamanho médio de 17 nm. As partículas comerciais (Figura 12C), embora, tenham exibido esferas mais bem definidas que as demais, mostrou uma distribuição muito dispersa do tamanho médio de partícula com medidas de 143 nm, sendo esta, a que mais divergiu do valor obtido pela equação de Scherrer (37 nm).

A aglomeração observada de nanopartículas de magnetita está associada com a alta energia de superfície o que é compatível com seu pequeno tamanho e propriedades magnéticas (RADÓN et al. 2019).

Figura 12- Imagens de MET e distribuição de tamanho médio de partículas de A) Mag- SC; B) Mag-SH e C) Mag-Aldrich.



- **Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (Energy dispersive X-ray- EDX)**

A Tabela 4 mostra a quantificação elementar das três nanopartículas, ou seja, as duas magnetitas sintéticas comparadas à magnetita comercial. A percentagem em peso do teor total de ferro indica uma pureza de cerca de 99%, para as três partículas, com apenas alguns vestígios de oligoelementos, os quais podem ser atribuídos à pequenas contaminações no processo de caracterização da amostra, uma vez que até mesmo a amostra comercial, com maior percentual de pureza, também apresentou traços de outro elemento. A formação de radicais hidroxila e radicais sulfato a partir de peróxido de hidrogênio e persulfato, respectivamente, também podem ocorrer por catálise com diferentes metais de transição, que não o ferro, isto é, a presença de tais elementos não comprometem os catalisadores sintetizados (MATZEK e CARTER, 2016, WANG et al., 2016).

Tabela 5- Composição (% em peso) dos catalisadores

Elementos	Amostras		
	Mag-Aldrich	Mag-SH	Mag-SC
Fe (%)	99,86	99,52	98,81
Mn (%)	0,14	0,33	0,90
Zn (%)	-	0,15	0,19
Ca (%)	-	-	0,07
Cr (%)	-	-	0,03

- **Análise de área superficial e porosidade por adsorção de N₂**

Para as amostras sintetizadas, as propriedades texturais (Tabela 6) medidas demonstraram dependência direta com o tipo de síntese usada na obtenção da magnetita. Assim, a amostra obtida pelo método de co-precipitação (Mag-SC) apresentou uma maior área superficial 148.43 m²/g e maior volume de seus poros 0.3290 cm³/g que a magnetita obtida pelo método hidrotérmico (Mag-SH). A magnetita comercial (Mag-Aldrich) apresentou a menor área superficial e conseqüente menor do volume de poros da amostra. Isso também é coerente com os tamanhos das nanopartículas calculados pela equação de Scherrer e obtidos por MET, onde

a Mag-SC apresenta o menor tamanho, o que justifica sua ampla área superficial e fornece uma grande quantidade de sítios ativos que facilitam os processos de adsorção e/ou catalíticos.

Tabela 6- Propriedades texturais de nanopartículas sintetizadas e comerciais

Amostras	Área superficial (m²/g)	Volume de poro (cm³/g)	Diâmetro de poros (nm)
Mag-SC	148,43	0,3290	7,1
Mag-SH	45,88	0,2655	5,57
Mag-Aldrich	8,16	0,0034	3,37

Outros estudos relataram a influência dos métodos de síntese nos valores de área superficial e porosidade. Em uma avaliação comparativa Shahid et al. (2019) mostraram que partículas de magnetita sintetizadas a partir do método co-precipitação apresentaram maior área superficial que as partículas sintetizadas a partir de outros métodos. A adição de estabilizante ao meio sintético também favorece a diminuição das partículas e consequentemente o aumento da área superficial, o que mais uma vez corrobora com os resultados da Mag-SC na qual foi utilizado estabilizante durante o preparo, resultado semelhante foi constatado por Savic et al. (2016) quando avaliou a síntese da magnetita com e sem estabilizante.

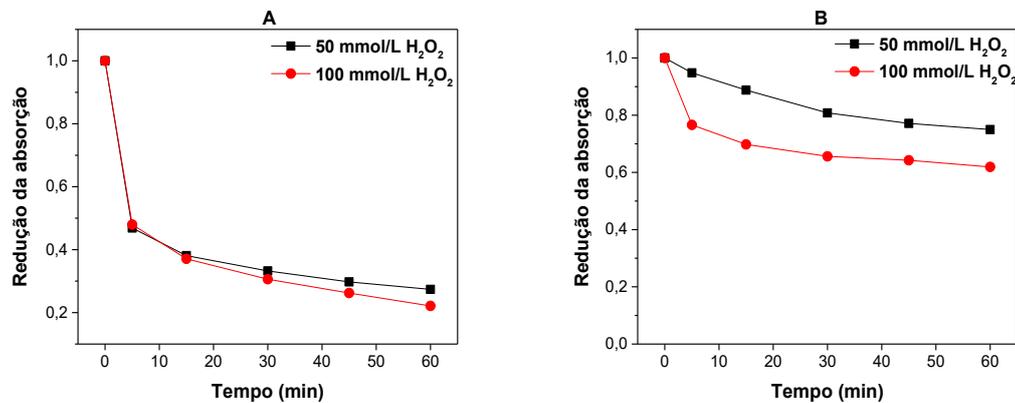
4.2.2 Reação de Fenton

4.2.2.1 Influência da concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na reação de Fenton

A eficiência catalítica das nanopartículas de ferro foi testada na remoção do corante AR19, de um efluente sintético, por meio da reação de Fenton. Para isto, inicialmente foi avaliado o efeito da concentração de H₂O₂ na reação, pois este é de suma importância para a oxidação do substrato poluente presente no efluente, uma vez que esta oxidação ocorre através dos radicais hidroxila que são produzidos a partir da reação entre o H₂O₂ e os íons de ferro. Fixando a concentração do catalisador em 1 g/L, a concentração do H₂O₂ estudada foi de 50 e 100 mmol/L.

Na Figura 13 inicialmente observa-se que os dois catalisadores sintetizados apresentaram eficiência bastante diferentes para a reação de Fenton. Para o Mag-SC a redução da absorção foram de 72 e 78% na presença de 50 e 100 mmol/L de H_2O_2 , respectivamente, e de 25 e 38% para o Mag-SH.

Figura 13- Redução da absorção da solução em função do tempo de reação. Para o catalisador: A) Mag-SC e B) Mag-SH. Concentração dos catalisadores: 1 g/L e pH=3.



Fonte: O Autor, 2021.

Apesar de se tratar do mesmo óxido de ferro (magnetita), de acordo com os difratogramas, os dois materiais foram sintetizados por vias diferentes e isto influencia diretamente em suas peculiaridades enquanto catalisadores. De acordo com Zhao et al. (2018) propriedades como cristalinidade, superfície e porosidade desempenha um papel fundamental na atividade catalítica de óxidos de ferro.

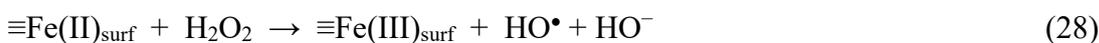
O catalisador Mag-SC se mostra parcialmente amorfo e com maior área superficial, enquanto que o Mag-SH exibe uma natureza mais cristalina.

Embora o Mag-SC tenha mostrado maior descoloração do efluente, ele não mostrou uma atividade catalítica na decomposição do H_2O_2 tão significativa quanto àquela observada com o catalisador Mag-SH, à medida que se aumenta a concentração do peróxido de hidrogênio. Comportamento semelhante foi observado por Gregor et al. (2010), quando constataram que óxido de ferro amorfo com a maior área de superfície revelou a menor eficiência catalítica na decomposição de H_2O_2 , enquanto a eficiência mais elevada foi obtida com a amostra tendo uma área de superfície significativamente mais baixa.

Na Figura 13 também se observa que para ambos os catalisadores, o aumento da concentração de peróxido pouco aumenta a eficiência da reação. Para o Mag-SC o aumento da concentração do H_2O_2 elevou apenas 6% da eficiência do processo, enquanto para o Mag-SH o

aumento foi de 13%. Esperava-se que o aumento da concentração de peróxido mostrasse uma maior significância no processo, devido à formação de maior quantidade de radicais hidroxila. Entretanto, é possível que o excesso de peróxido tenha favorecido principalmente as reações paralelas radicalares (Equações 4-8) e não a oxidação do corante.

O efeito de reações paralelas é amplamente observado em sistemas homogêneos, onde os radicais formados estão dispersos no meio. No sistema heterogêneo, essas reações são provavelmente mais evidentes, uma vez que as reações ocorrem na superfície do óxido. Em analogia ao mecanismo de Haber-Weiss, Voelker e Kwan (2003) sugeriram que a ativação de H_2O_2 via espécies de superfície de ferro é alcançada por meio das etapas a seguir (Equações 28-30).



Outro fator que desfavorece a oxidação das moléculas poluentes é a adsorção excessiva de moléculas de H_2O_2 na superfície do catalisador, o que cria uma condição desvantajosa à adsorção competitiva de moléculas de corante e sua consecutiva degradação. Alguns compostos orgânicos também podem competir com o H_2O_2 em sítios ativos de superfície inibindo a sua decomposição (HE et al., 2016).

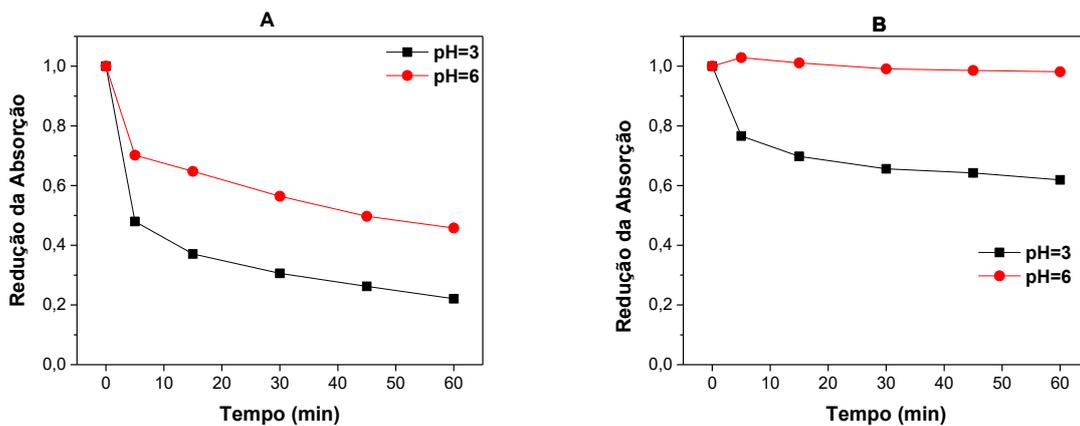
4.2.2.2 Influência do pH na reação de Fenton

Como já foi relatado a reação de Fenton é estreitamente dependente do pH podendo este influenciar expressivamente na degradação de poluentes orgânicos por esse processo. Portanto, a influência desta variável na reação de Fenton, utilizando os catalisadores sintetizados, foi avaliada em duas condições de pH: pH 3, uma vez que este é o valor ótimo exigido nos processos de Fenton homogêneo e em pH 6, por ser um valor mais próximo da neutralidade e ainda o valor inicial apresentado pela solução de corante AR19.

Os resultados obtidos apresentados na Figura 14 mostraram um decaimento expressivo da eficiência da reação, à medida que se aumenta o pH. Para o catalisador Mag-SC a eficiência da reação diminuiu de 78% para 54% quando variou-se o pH da solução de 3 para 6. Esse

comportamento é ainda mais acentuado quando utilizado o catalisador Mag-SH, em pH 3 a remoção do corante foi de 38%, mas em pH 6 essa eficiência é reduzida a apenas 2% de remoção.

Figura 14- Redução da absorção da solução em função do tempo de reação, variando o pH. Para o catalisador: A) Mag-SC e B) Mag-SH. Concentração dos catalisadores: 1 g/L; concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 100 \text{ mmol/L}$



Fonte: O Autor, 2021.

Segundo Khataee et al. (2017), este comportamento observado pode está baseado no aumento do potencial de oxidação dos $\bullet\text{OH}$ em solução pela redução do pH, isto é, em condições ácidas estes radicais tem maior capacidade de oxidação do corante. Além disso, o pH afeta diretamente a carga superficial, a qual vai influenciar a capacidade adsortiva do catalisador; baixa capacidade adsortiva prejudica a adsorção das moléculas poluentes na superfície do catalisador, dificultando assim a consecutiva oxidação dos poluentes, via radicais hidroxila.

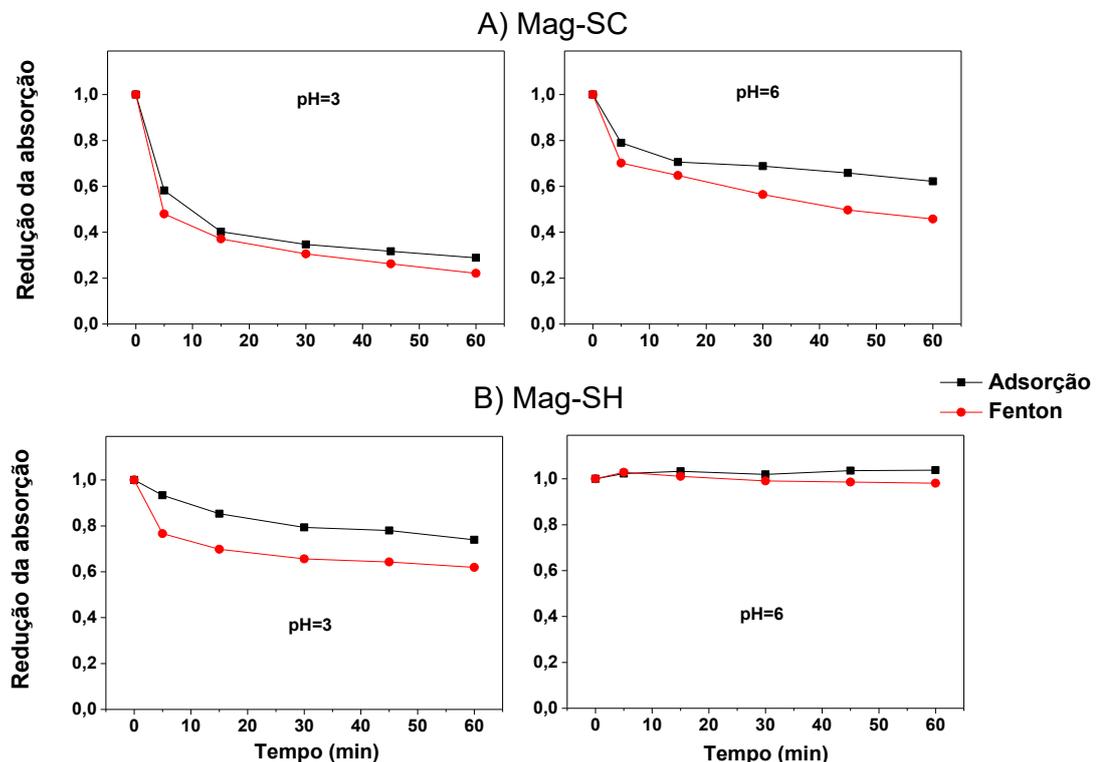
O meio ácido também pode favorecer a lixiviação do ferro do catalisador, o que proporciona a produção de mais radicais hidroxila, através do processo de Fenton homogêneo, favorecendo a descoloração do efluente. No entanto, este fator pode ser descartado para os dois catalisadores, uma vez que as análises de ferro lixiviado pelo método colorimétrico da o-fenantrolina não indicaram, no limite de detecção desta metodologia, a presença de ferro dissolvido na solução ao final das reações.

4.2.2.3 Influência do processo de adsorção no processo de Fenton

Buscando avaliar a capacidade adsortiva das nanopartículas sintetizadas, foi realizado um teste com os catalisadores Mag-SC e Mag-SH na ausência de H_2O_2 para verificar a influência do processo de adsorção na descoloração do efluente. O processo de adsorção foi realizado com os respectivos catalisadores na solução de corante, sem adição de H_2O_2 , em pH 3 durante 60 minutos. O processo foi realizado nas mesmas condições, mas utilizando o H_2O_2 .

A Figura 15A apresenta os resultados desta avaliação para o catalisador Mag-SC, com a reação de Fenton em pH=3 foi alcançado 78% de descoloração do efluente, já com o processo de adsorção obteve-se um percentual de 71%; em pH=6 esses percentuais caíram obtendo-se 54% e 38% de descoloração do efluente, para Fenton e adsorção, respectivamente. Esta eficiência de adsorção mostra que na reação de Fenton o principal responsável pela remoção do corante é o processo de adsorção e não a oxidação pelo radical hidroxila. O mesmo comportamento é visto na Figura 15B com o catalisador Mag-SH, onde o processo de Fenton mostrou apenas 12% a mais de eficiência que o processo de adsorção em pH=3, já em pH=6 ambos os processos praticamente não apresentaram redução da coloração.

Figura 15- Redução da absorção da solução em função do tempo de reação. Para o catalisador: A) Mag-SC e B) Mag-SH. Concentração dos catalisadores: 1 g/L; concentração de H_2O_2 = 100mmol/L e pH= 3 e 6



Fonte: O Autor, 2021.

Embora o mecanismo da catálise heterogênea de Fenton ainda não esteja plenamente definido, já se sabe que a etapa inicial ocorre com a adsorção das moléculas do poluente na superfície do catalisador. Tanto o poluente quanto o oxidante são adsorvidos na superfície do catalisador, onde a reação de oxidação catalítica heterogênea é iniciada com a decomposição do H_2O_2 catalisada pelas espécies de ferro presentes no catalisador para produzir radicais OH, através dos quais ocorrerá a oxidação dos substratos orgânicos adsorvidos (BABAEI et al., 2017).

No entanto, o excesso de compostos orgânicos adsorvidos, ou mesmo possíveis compostos intermediários gerados durante a degradação, competindo com o H_2O_2 pelos sítios ativos do catalisador, possivelmente acabaram inibindo a decomposição do peróxido de hidrogênio, ocasionando maior remoção do corante por adsorção. A oxidação poderia ter sido aumentada se houvessem íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ liberados na solução, porém não foi observada lixiviação do catalisador.

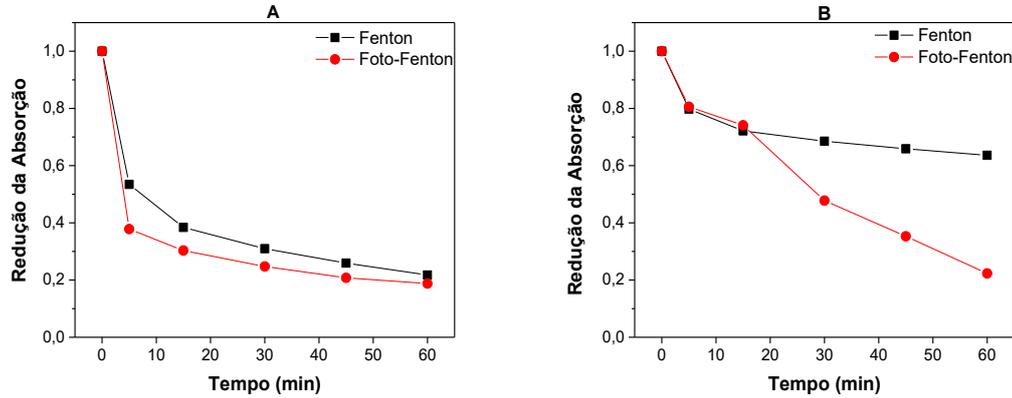
Além disso, é possível perceber também que fatores como pH e a atração eletrostática entre os compostos orgânicos e a superfície do catalisador também influenciaram as taxas de oxidação, uma vez que com o aumento do pH a adsorção diminuiu significativamente, com os dois catalisadores.

4.2.3 Foto-Fenton

Com o intuito de aumentar a eficiência da remoção do corante através da reação de Fenton, os catalisadores foram avaliados na reação de foto-Fenton, isto é, o processo de Fenton associado à irradiação UV. A Figura 16 apresenta os resultados da comparação dos processos de Fenton e foto-Fenton com cada catalisador.

Com o catalisador Mag-SC (Figura 16A) a reação de foto-Fenton mostrou um decaimento significativo (65%) nos primeiros cinco minutos de reação, mas após este período a remoção do corante ocorreu de forma mais lenta, com uma redução gradual, chegando ao fim do período reacional com apenas 3% a mais de eficiência do que a reação de Fenton.

Figura 16- Redução da absorção da solução em função do tempo de reação, comparando os processos de Fenton e Foto-Fenton. Para o catalisador: A) Mag-SC e B) Mag-SH. Concentração dos catalisadores: 1 g/L; concentração de H₂O₂= 100mmol/L e pH=3



Fonte: O Autor, 2021.

Por outro lado, com o catalisador Mag-SH (Figura 16B) a remoção do corante iniciada de forma tão lenta quanto o Fenton heterogêneo, mas a partir de 30 minutos de reação, a remoção começou a acontecer de forma bem mais rápida que o Fenton, apresentando ao final do período reacional 40% a mais de eficiência do que a reação de Fenton.

As principais vantagens do processo de foto-Fenton residem na maior na regeneração da espécie ferrosa, o que implica no aumento da taxa de geração de radicais hidroxila (Equações 31-33). Além disso, a transferência de elétrons induzida pela radiação UV, bem como a própria radiação podem catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio em solução (Equações 34-35) gerando mais radicais hidroxila no meio (MIAO et al., 2018).



Desta forma, percebe-se que na reação com Mag-SH este aumento de radicais favoreceu a oxidação do corante, enquanto que na reação com Mag-SC que a taxa de geração de radical hidroxila produzida pelo sistema heterogêneo de foto-Fenton foi mais rápida do que seu consumo para a descoloração do efluente, este excesso de radicais também pode ter viabilizado as reações paralelas de radicais- radicais ou peróxido-radical, gerando espécies com menor

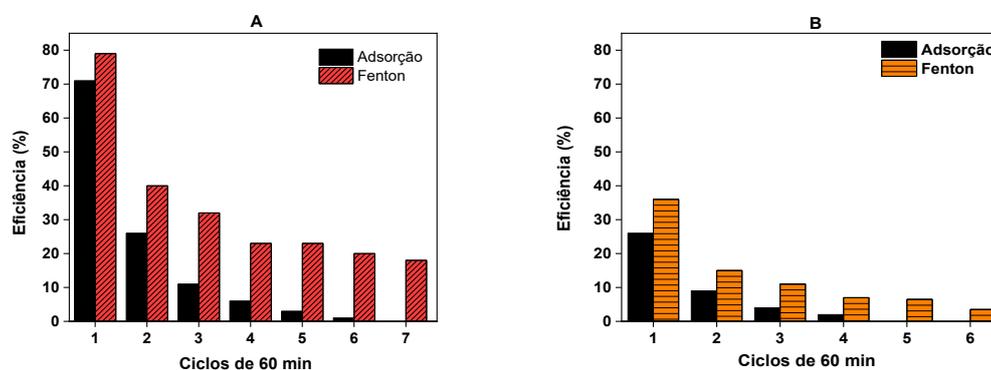
potencial de oxidação. Em nenhuma das duas reações houve interferência do processo de Fenton homogêneo, uma vez que não foi observada lixiviação dos catalisadores.

4.2.4 Reciclagem dos catalisadores

A reutilização e a durabilidade são fatores primordiais para avaliar a estabilidade e eficiência de catalisadores heterogêneos de Fenton. Por isso foram realizados experimentos consecutivos de 60 minutos cada, após este período reacional o catalisador foi separado da solução por um campo magnético externo, e em seguida o catalisador, sem nenhum tipo de lavagem, foi adicionado a uma nova solução de corante para dar início a uma nova reação de Fenton, a partir da adição do peróxido de hidrogênio.

A avaliação da reutilização foi realizada tanto para a adsorção (sem peróxido) quanto para reação de Fenton. Desta forma, foram realizados 7 ciclos com o catalisador Mag-SC (Figura 17A) e 6 ciclos com o catalisador Mag-SH (Figura 17B). Embora, nos dois casos a eficiência do catalisador tenha caído significativamente já no segundo ciclo, os demais ciclos foram realizados com objetivo de verificar até que ponto a capacidade adsorptiva persistiria influenciando o processo de oxidação de Fenton e avaliar a lixiviação dos catalisadores.

Figura 17- Redução da absorção da solução em função dos ciclos, comparando a reciclagem dos catalisadores A) Mag-SC e B) Mag-SH, nos processos de Adsorção e Fenton



Fonte: O Autor, 2021.

Na Figura 17 nota-se que a partir do segundo ciclo a eficiência da reação de Fenton vai diminuindo mais gradativamente de modo que a partir do quarto ciclo a eficiência de remoção, em torno de 20%, se mantém aproximadamente constante até o último ciclo, no qual a remoção

do corante se deu exclusivamente por reação de Fenton. Já a interferência do processo de adsorção vai diminuindo ao longo dos ciclos, de forma que sua influência na remoção do corante é bem pequena em relação ao processo de Fenton, já no terceiro ciclo. A partir do terceiro ciclo, provavelmente tem-se uma saturação dos sítios ativos de adsorção. Este comportamento é observado para os dois catalisadores, porém com menores percentuais de remoção, no caso do Mag-SH.

Diversos motivos podem ter ocasionado a consecutiva perda de eficiência do catalisador na reação de Fenton, ao longo dos ciclos, tais como a adsorção de moléculas poluente nos sítios catalíticos ativos o que dificulta a geração adequada de oxidantes na superfície, como já discutido anteriormente.

Prováveis alterações estruturais no catalisador também podem reduzir a eficiência do mesmo, como o envenenamento dos agentes catalíticos por compostos formados durante a oxidação através da deposição na superfície; outro fator interferente é a mudança na fase do óxido observado inicialmente, isto é, oxidação de magnetita para maguemita ou hematita (óxidos que só possuem Fe^{3+} em sua estrutura). Na superfície do catalisador os íons Fe^{2+} podem ser oxidados a íons Fe^{3+} e em seguida regenerados através da redução de Fe^{3+} por H_2O_2 , porém, esta regeneração da espécie ferrosa ocorre de forma muito lenta e pode ser ainda mais limitada com a baixa taxa de adsorção do H_2O_2 na superfície (SOON e HAMEED, 2011).

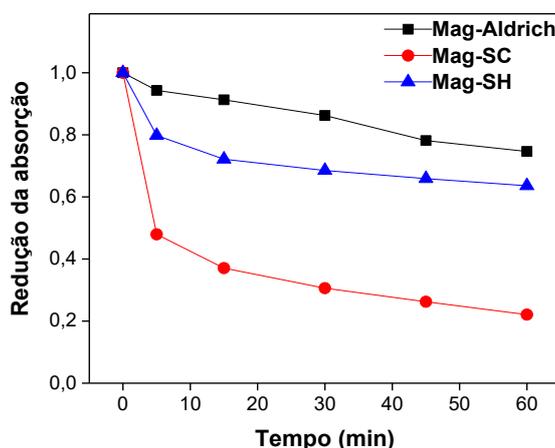
A redução da eficiência do processo de adsorção através dos ciclos sugere uma saturação na capacidade adsorptiva do catalisador. Entretanto, a eficiência da reação de Fenton, estabilizada a partir do 4º ciclo, aponta para uma possível regeneração da superfície a cada nova adição de peróxido de hidrogênio, de forma que a interação entre as moléculas de corante, e os possíveis compostos intermediários, na superfície do catalisador, foi interrompida pela oxidação e dessorção simultâneas (LI et al., 2017). Baseado nesse mecanismo, um aumento no tempo reacional pode ser considerado intentando uma maior eficiência de oxidação do corante, visto que o processo de Fenton heterogêneo tem uma cinética de oxidação lenta, se comparado ao processo homogêneo, no qual a difusão de massa favorece a cinética do processo.

Através das análises de ferro total dissolvido, foi possível observar que não ocorreu a lixiviação do catalisador, dentro do limite de detecção da análise empregada, o que sugere que não houve interferência do processo de Fenton homogêneo, mesmo após os 7 ciclos consecutivos.

4.2.5 Avaliação comparativa da eficiência dos catalisadores sintetizados na reação de Fenton

A Figura 18 traz uma comparação da eficiência entre os catalisadores sintetizados e a magnetita comercial, na remoção do corante por meio da reação de Fenton. Os catalisadores apresentaram a seguinte ordem de eficiência na remoção do corante: Mag-SC > Mag-SH > Mag-Aldrich. O comportamento dos catalisadores produzidos neste trabalho está diretamente relacionado com o método e as condições de síntese.

Figura 18- Redução da absorção da solução em função do tempo de reação para diferentes catalisadores. Concentração dos catalisadores: 1 g/L; concentração do $\text{H}_2\text{O}_2 = 100 \text{ mmol/L}$ e $\text{pH}=3$



Fonte: O Autor, 2021.

A co-precipitação, método utilizado para a obtenção do Mag-SC, não garante uma distribuição muito estreita de tamanho, porém a adição de um estabilizante polimérico no momento da síntese, proporcionou uma menor dispersão de tamanhos e ainda garantiu a formação de partículas menores. Partículas menores garantem uma maior área superficial, o que favorece o processo de adsorção/oxidação das moléculas poluentes devido à existência de mais sítios ativos no catalisador.

Já a síntese hidrotérmica, utilizada na produção do Mag-SH, tem por vantagens a distribuição e o controle de tamanho das partículas sintetizadas, pois com o aumento da temperatura, a solubilidade das espécies iônicas aumenta e, devido à baixa viscosidade da água, estas exibem maior mobilidade, e assim, maior rapidez e uniformidade dos precipitados. Entretanto, este método resultou em um catalisador com partículas maiores que na co-precipitação, possivelmente a forte tendência de aglomeração da magnetita e ausência de um

estabilizante contribuiu para o aumento do tamanho da partícula e conseqüente redução da eficiência do mesmo.

Embora não seja relatado nas especificações do material qual o método de obtenção da magnetita comercial, foi possível perceber que sua menor área superficial, reduziu significativamente a eficiência de descoloração do efluente.

Dentro desse contexto, o uso da síntese de co-precipitação será estabelecido para os próximos estudos.

4.3 Conclusão

A utilização de nanopartículas de magnetita na reação de Fenton mostrou uma boa eficiência na remoção do corante AR19, a depender do método sintético para obtenção do catalisador, pois o desempenho do mesmo está diretamente relacionado com suas propriedades estruturais e morfológicas.

O catalisador obtido por síntese de co-precipitação mostrou uma maior redução do corante que o catalisador obtido por síntese hidrotérmica. O mecanismo de reação envolveu grande sinergia entre o processo de adsorção e Fenton e a degradação do poluente mostrou-se estritamente relacionada ao pH da reação, de forma que os melhores resultados só foram alcançados em pH 3. Apesar do meio ácido favorecer a lixiviação do catalisador, em nenhum dos materiais foi observada lixiviação de ferro. Entretanto, ambos os catalisadores mostram uma baixa reciclabilidade diminuindo significativamente a eficiência do processo já no segundo ciclo consecutivo.

Com a síntese de co-precipitação foi possível obter partículas com tamanho médio de 12 nm e área superficial de 148 m²/g, o que contribui para a maior remoção do corante, uma vez que boa parte das reações de degradação ocorrem na superfície do catalisador; por outro lado, com a síntese hidrotérmica as partículas exibiram um tamanho médio de 17 nm e área superficial foi de apenas 45 m²/g, o que explica sua menor eficiência catalítica. Mesmo com uma ampla área superficial, as micrografias de Mag-SC mostraram uma grande aglomeração entre as partículas obtidas por essa síntese. Nesse contexto, a fixação de nanopartículas de magnetita sintetizadas por co-precipitação em diferentes suportes, torna-se uma alternativa interessante para aprimorar o catalisador.

5. AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HÍBRIDOS BASEADOS EM MAGNETITA, ARGILA PRETA E POLIANILINA COMO CATALISADORES DE PROCESSOS DE FENTON NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 19

5.1 Metodologia

5.1.1 Reagentes

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados sulfato de ferro II heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica), sulfato de ferro III ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Neon) como precursores de ferro nas sínteses de magnetita; hidróxido de amônio (NH_4OH , Dinâmica), ácido clorídrico (HCl , Dinâmica), argila Cloisite[®] 30B (Southern Clay Products), argila Bentonita sódica (Southern Clay Products), argila Caulinita (Terramater) e argila preta natural (Brasilminas, Tabela 7), peroxodissulfato de amônio (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Sigma-Aldrich), anilina destilada, corante Azul Reativo 19 (AR19, Araquímica), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Synth), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Qhemis), hidróxido de sódio (NaOH , Qhemis).

Tabela 7- Composição química da argila preta, informada pelo fabricante

Composição	%
SiO_2	59,50
Al_2O_3	23,20
Fe_2O_3	3,55
TiO_2	1,95
CaO	2,00
MgO	0,01
K_2O	0,02
Na_2O	0,11

5.2.2 Ativação ácida das argilas

Para remover as impurezas e proporcionar um aumento na área superficial, as argilas passaram por ativação ácida com HCl a 3 mol/L, conforme metodologia descrita por Silva et

al. (2012). A argila foi dispersa na solução ácida com a razão de 1:10 m/v e agitada por 30 min a 70°C, em seguida foi filtrada, lavada com água destilada e seca em estufa a 60°C por 24h.

5.2.3 Síntese do catalisador Magnetita-Argila Preta (Mag-AP)

O catalisador foi preparado pelo método de co-precipitação, adaptando a metodologia de Xu et al. (2019). Em água destilada foram adicionados, a argila e os precursores de ferro, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações de 8 g/L, 0,023 mol/L e 0,046 mol/L, respectivamente. A solução foi agitada por 15 minutos a 60°C, em seguida, com o auxílio de uma bomba peristáltica, foi iniciado o gotejamento de uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) a 1,5 mol/L até a mistura atingir pH=10. Findada a adição da base, a reação permaneceu sob agitação e aquecimento por mais 30 minutos. Após este período o precipitado foi separado da solução com auxílio de um campo magnético externo e lavado repetidas vezes com água destilada, até que o sobrenadante apresentasse pH igual a 7. Por fim, o catalisador foi seco sob vácuo em dessecador.

5.2.4 Síntese da Magnetita-Argila Preta-Polianilina (Mag-AP-PANI)

Seguindo a metodologia de Goswami e Mahanta (2020), o catalisador foi preparado por polimerização oxidativa da anilina por peroxodissulfato de amônio (APS) em meio ácido. Em 50 mL de solução de ácido clorídrico de 1 mol/L, foram dispersas 0,4 g das nanopartículas de Mag-AP e adicionado 98 μL de anilina, sob agitação mecânica e resfriamento (-5°C) com banho de gelo por 30 minutos. Em seguida, foi gotejado com o auxílio de um funil de separação, uma solução ácida de APS (0,24g de APS em 50 mL de HCl 1 mol/L). A partir da adição do oxidante, a reação permaneceu sob constante agitação e resfriamento por mais 4h. Finalmente, o material foi filtrado e seco sob vácuo em dessecador

5.2.5 Reação de Fenton

A eficiência catalítica e a estabilidade dos catalisadores foram avaliadas na reação de Fenton na remoção do corante Azul Reativo 19 (AR19) de um efluente sintético com concentração inicial de 0,075 g/L de corante, dissolvido em água destilada. As concentrações

do catalisador e do H_2O_2 foram fixadas em 1 g/L e 100 mmol/L, respectivamente, e o pH da solução foi investigado em dois valores (3 e 6). O ajuste do pH foi feito com soluções de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio, ambas com concentração de 0,1 mol/L. As reações foram realizadas em um reator de bancada em batelada com um volume total de 25 mL de solução, sob constante agitação. O tempo reacional foi de 60 minutos e análises ocorreram apenas ao final da reação para evitar perda na massa do catalisador.

5.2.6 Reação de foto-Fenton

Seguindo as mesmas condições do processo Fenton, a eficiência dos catalisadores foi avaliada também na reação de foto-Fenton para remoção do corante Azul Reativo 19 (AR19) em solução aquosa irradiada por uma lâmpada UV de vapor de mercúrio Philips sem o bulbo de vidro, com potência de 125W, dentro de uma caixa de madeira para evitar dispersão da radiação. O tempo reacional foi de 60 minutos e análises ocorreram apenas ao final da reação para evitar perda na massa do catalisador.

5.2.7 Reciclagem do catalisador

Para avaliar a estabilidade do catalisador foi realizado um estudo de reutilização do mesmo. A reciclagem ocorreu sem nenhum tipo de tratamento regenerativo do catalisador, sendo reutilizado em ciclos consecutivos de 60 minutos. Após cada ciclo o catalisador foi apenas separado, por um campo magnético externo, do efluente tratado e inserido em uma nova solução de corante, iniciando um novo ciclo reacional.

5.2.8 Métodos Analíticos

- **Análise espectrofotométrica**

Para avaliar a eficiência do processo de oxidação, a coloração do efluente foi monitorada em espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis, modelo Multispec-1501. Os espectros de absorção da solução foram registrados em função do tempo de reação. A absorbância foi medida no

comprimento de onda de maior absorvância do corante AR19, $\lambda = 591$ nm e a eficiência de foi determinada pela Equação (25).

$$Eficiência (\%) = \frac{Abs_{t=0} - Abs_{t=x}}{Abs_{t=0}} * 100 \quad (25)$$

Onde $abs_{t=0}$: absorvância inicial do efluente; $abs_{t=x}$: absorvância em tempos variados da reação.

- **Potencial de carga zero (pH_{PCZ})**

Seguindo a metodologia de Nethaji et al. (2010) foi realizada a avaliação do ponto de carga zero dos catalisadores. Uma série de 50 mL de solução de NaCl 0,01 mol/L foi colocada em um frasco Erlenmeyer fechado. O pH foi ajustado para um valor entre 2 e 10 pela adição de solução de 0,1 mol/L de HCl ou 0,1 mol/L de NaOH. Em seguida, 0,15g de cada amostra dos catalisadores foi adicionado e agitado a 150 rpm por 48 h sob condições atmosféricas. O pH final medido e os resultados foram plotados com ΔpH versus o pH_{final}. O pH_{zpc} é o ponto onde a curva pH_{final} versus pH_{inicial} cruza a linha pH_{inicial} = pH_{final}.

- **Lixiviação do ferro**

A quantificação do ferro lixiviado do catalisador foi realizada por meio do método colorimétrico da o-fenantrolina que determina a concentração de ferro total na solução.

Em um balão de 10 mL, foram adicionados: 5 mL da amostra, 100 μ L de uma solução de cloridrato de hidroxilamina (100 g/L), 1 mL do tampão ácido acético/acetato de sódio (1 mol/L) e 500 μ L de uma solução de o-fenantrolina (1 g/L). O volume do balão foi completado com água destilada, a solução foi agitada e após 10 minutos foi submetida à leitura de absorvância em um espectrofotômetro UV-Vis (ABNT, 1997).

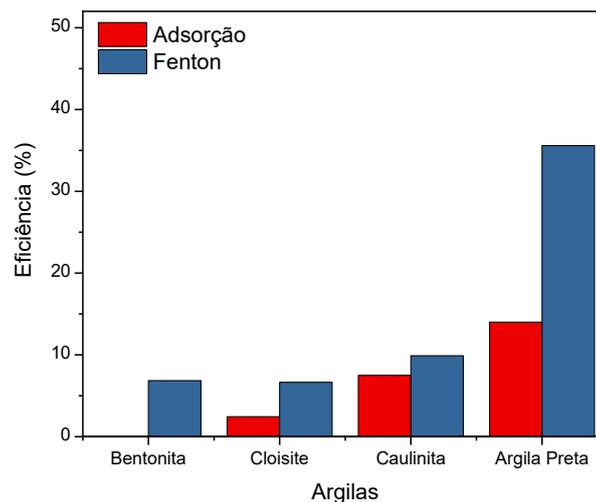
5.2 Resultados e Discussões

5.2.1 Estudo preliminar da argila

Para a síntese dos catalisadores Mag-AP e Mag-AP-PANI, inicialmente foram realizados testes com 4 tipos de argila, previamente ativadas com ácido, buscando avaliar a eficiência catalítica de cada uma delas na reação de Fenton para remoção do corante AR19.

A Figura 19 apresenta os resultados do estudo comparativo do desempenho catalítico e adsorptivo de cada argila. Todas exibiram atividade catalítica na reação de Fenton sendo a argila preta a que mostrou o melhor desempenho com eficiência de 36%, possivelmente devido à presença de óxido de ferro como o terceiro componente mais abundante nesta argila (de acordo com os dados comerciais descritos na metodologia), as demais ficaram em torno de apenas 10% de remoção do corante. Com exceção da bentonita, todas mostraram também um efeito adsorptivo, indicando uma dupla função do material.

Figura 19- Comparação do efeito de diferentes argilas no processo de Fenton e adsorção

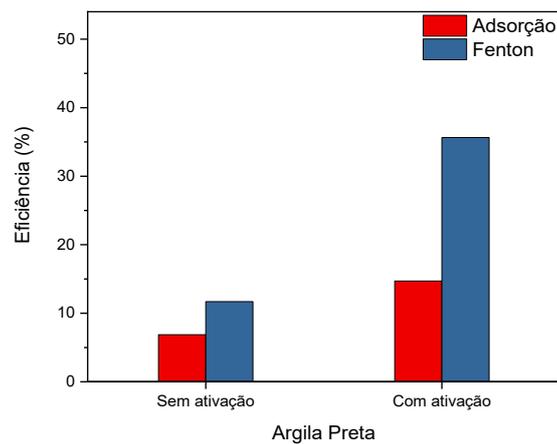


Fonte: O Autor, 2021.

Por apresentar o melhor desempenho catalítico em relação as demais, a argila preta foi escolhida para sintetizar o catalisador magnetita-argila. Essa argila mostrou atividade catalítica mesmo quando foi utilizada sem ativação ácida, como é ilustrado na Figura 20, onde é possível perceber a diferença do comportamento da argila sem e com ativação ácida. Com a primeira foi

obtida eficiência de apenas 7 e 12%, para adsorção e Fenton, respectivamente. Entretanto, após a ativação ácida o percentual para adsorção duplicou e para a reação de Fenton triplicou. Isso se deve ao fato de que a ativação ácida causa uma desagregação das folhas da argila que além de conduzir à eliminação de impurezas presentes no material, também melhora as características superficiais e as propriedades catalíticas, através do aumento na área superficial, na porosidade e no número de sítios ácidos (LENARDA et al., 2007; PANDA et al., 2010).

Figura 20- Comparação do efeito catalítico e adsorptivo da Argila Preta com e sem ativação ácida



Fonte: O Autor, 2021.

Desempenho semelhante foi observado por Gao et al. (2015), que avaliaram as propriedades adsorptivas e caracterizaram uma argila caulinita antes e após ativação ácida. Foi observado uma expansão significativa da área superficial (de 25,6 para 465,0 m²/g) e do volume dos poros (de 0,09 para 0,33 cm³/g) após a ativação, acarretando um aumento de 24% na capacidade adsorptiva da argila. Os autores sugeriram, com base na análise elementar, que esse aumento foi causado pela lixiviação do óxido de alumínio presente na folha octaédrica da argila.

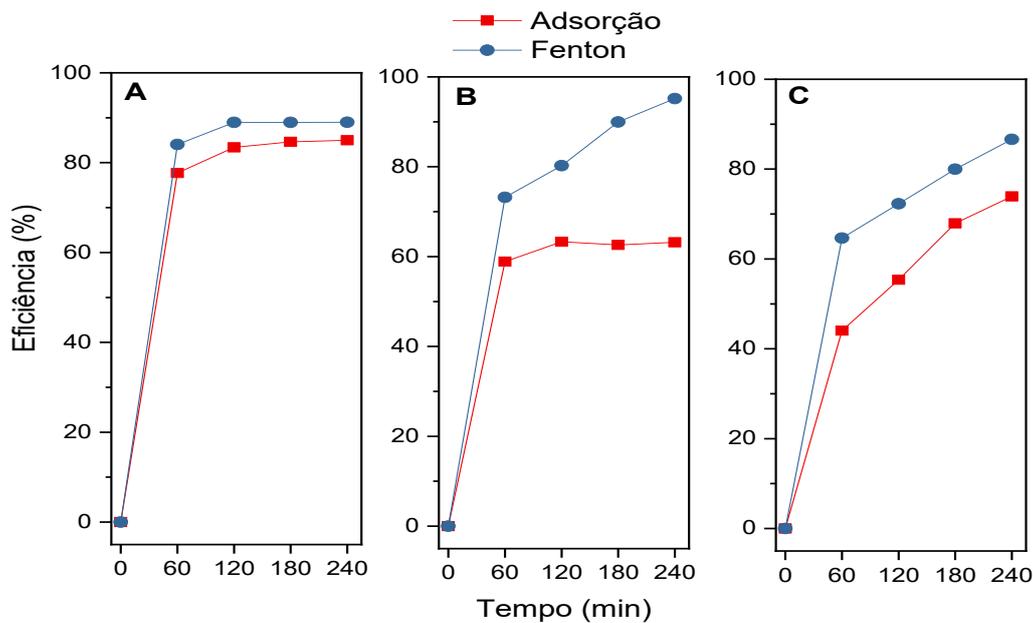
5.2.2 Avaliação dos catalisadores Mag-AP e Mag-AP-PANI na reação de Fenton

Levando em conta que o aprimoramento da superfície da argila favorece bastante as modificações posteriores, dois catalisadores foram sintetizados com a argila preta. No primeiro, nanopartículas de magnetita foram sintetizadas por co-precipitação na presença da argila preta,

usando esta como suporte e formando o catalisador magnetita-argila preta (Mag-AP). Para o segundo catalisador, o Mag-AP foi revestido de polianilina através de polimerização oxidativa do monômero anilina na presença de Mag-AP, resultando no catalisador Mag-AP-PANI.

Para avaliar a contribuição dos dois materiais híbridos na reação de Fenton, foi feita uma comparação entre Mag-AP, Mag-AP-PANI e a magnetita sozinha (Mag) na reação de Fenton para remoção do AR19 (Figura 21). Simultaneamente foi avaliado o efeito adsorptivo dos materiais, por meio de reações sem adição do peróxido de hidrogênio.

Figura 21- Eficiência de remoção do corante em função do tempo variando o catalisador A) Mag, B) Mag-AP e C) Mag-AP- PANI. Concentração de catalisador: 1g/L, concentração de H_2O_2 : 100 mmol/L e pH=3



Fonte: O Autor, 2021.

Nos primeiros 60 minutos de reação com os três materiais é possível perceber que a remoção do corante se deu principalmente por um mecanismo de adsorção, com eficiências de remoção de 71%, 56% e 44% para Mag, Mag-AP e Mag-AP-PANI, respectivamente, com a reação de Fenton esses percentuais subiram para 78% com Mag, 73% com Mag-AP e 64% com Mag-AP-PANI.

Ao se avaliar os catalisadores em função do tempo, é notório que o papel catalítico de Mag no processo de Fenton foi o mais afetado pela adsorção do poluente na superfície do catalisador, uma vez que durante todo período de reação a adsorção ocorre simultaneamente à

reação catalítica e ao final das 4 horas a eficiência do processo de Fenton foi apenas 5% maior que o de adsorção. O catalisador não apresentou lixiviação.

Com o catalisador Mag-AP-PANI a remoção do corante também ocorreu por meio do sinergismo da adsorção com o processo de Fenton, mas o material mostrou melhor desempenho na reação de Fenton. Nos primeiros 60 minutos a eficiência de remoção do processo catalítico foi 20% maior que a de adsorção, porém ao final das 4 horas de reação esse percentual foi apenas 12% a mais que o processo adsorptivo. Houve, ainda, atividade do processo homogêneo de Fenton, uma vez que o catalisador apresentou uma lixiviação de ferro de (0,6 mg/L).

A presença de polianilina condutora pode acelerar a transferência de elétrons e promover uma maior regeneração do Fe (II) tanto na superfície do catalisador, quanto na própria solução, aumentando, assim, a geração de radicais hidroxila no meio. Entretanto à natureza altamente porosa da polianilina e a presença de grandes quantidades de grupos ativos, amina e imina, podem interagir com moléculas de vários contaminantes, o que favorece concomitantemente a remoção do corante por adsorção (WANG et al., 2018; NASAR e MASHKOOR, 2019).

Como mencionado no capítulo anterior, a adsorção é um dos possíveis mecanismos no processo heterogêneo de Fenton, entretanto, o excesso de compostos orgânicos adsorvidos pode competir com o H_2O_2 pelos sítios ativos do catalisador e acabar inibindo a decomposição do peróxido de hidrogênio impedindo que a reação de Fenton aconteça efetivamente.

Por outro lado, o catalisador Mag-AP mostrou um desempenho mais satisfatório, uma vez que neste caso a adsorção limitou-se aos 60 minutos iniciais, quando o material atinge a saturação. Contudo, a reação de Fenton mostrou uma eficiência crescente ao longo do processo alcançando ao final 95% de remoção do AR19, mostrando um efeito sinérgico entre os dois materiais combinados. No mecanismo via adsorção tanto o poluente quanto o oxidante são facilmente adsorvidos na superfície do catalisador, subsequentemente o H_2O_2 é catalisado pelas espécies de ferro presente no catalisador, iniciando a oxidação heterogênea do poluente que também está na superfície. Além disso, o mecanismo de oxidação homogênea também favoreceu a degradação do poluente por meio da pequena lixiviação de ferro do catalisador (0,4 mg/L) (BABAEI et al., 2017; LIAN et al., 2019).

O aumento da capacidade catalítica no Mag-AP pode ser atribuído à redução da tendência de aglomeração da magnetita, porquanto se encontra suportada na argila permitindo uma maior distribuição de sítios ativos eficazes, ademais a própria argila exibe propriedade catalítica, pois a interação entre ferro e óxidos de alumínio e sílica no catalisador pode contribuir para um

aumento significativo da ativação de H_2O_2 , elevando a eficiência do processo (JIN et al., 2017; LIAN et al., 2019).

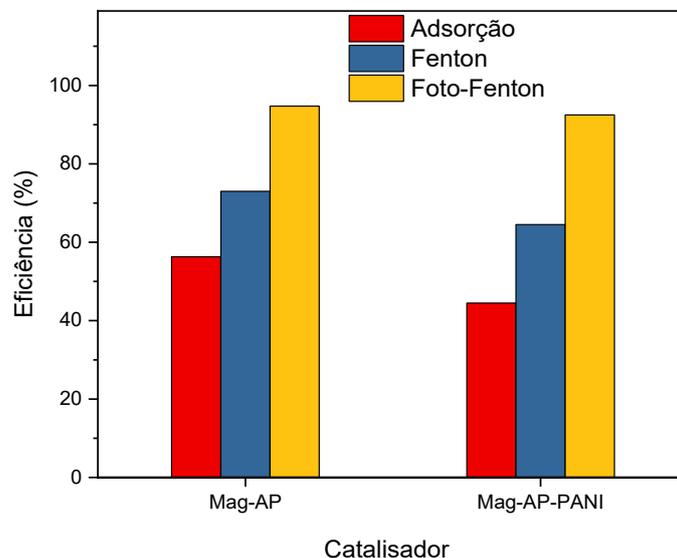
5.2.3 Avaliação do catalisador Mag-AP e Mag-AP-PANI na reação de Foto-Fenton

Para avaliar o efeito da luz na reação de Fenton com os catalisadores híbridos, foram realizados testes de foto-Fenton, a fim de comparar a remoção do corante na presença de radiação UV à reação sem luz (Figura 22).

Com o Mag-AP a reação fotoirradiada mostrou uma alta eficiência com 95% de redução do corante em apenas 60 minutos, enquanto na reação de Fenton a redução no mesmo intervalo foi de 73%. Além disso, o processo de foto-Fenton se mostrou mais rápido, visto que para alcançar esse mesmo percentual na reação de Fenton foram necessários 240 minutos, o que demonstra que a luz UV produz um efeito muito positivo na remoção do corante.

A irradiação UV também mostrou efeito positivo na reação de Fenton com o Mag-AP-PANI, onde a eficiência aumentou de 64%, com o Fenton, para 92% com o processo de foto-Fenton em apenas 60 minutos de reação, enquanto que na reação de Fenton mais de 240 minutos de reação seriam necessários para alcançar esse percentual de remoção.

Figura 22- Eficiência de remoção do corante com radiação UV no processo de Fenton com Mag-AP e Mag-AP-PANI. Concentração de catalisador: 1g/L, concentração de H_2O_2 : 100 mmol/L e pH=3



Fonte: O Autor, 2021.

Assim como no processo de Fenton, no mecanismo via foto-Fenton estão envolvidos simultaneamente a adsorção e a oxidação na degradação do corante, isto é, o AR19 foi adsorvido na superfície do catalisador e subsequentemente oxidado pelos radicais hidroxila gerados na superfície. No entanto, o processo irradiado exibe vantagens extras pelo fato de que a luz UV proporciona um aumento na geração de radicais hidroxila por meio da fotólise direta de H_2O_2 (Equação 36), através da foto-redução de Fe^{III} a Fe^{II} (Equação 37) e ainda pela regeneração de Fe^{II} que podem novamente reagir com H_2O_2 formando radicais hidroxila (Equação 38) (YU et al., 2016; BABAEI et al., 2017).



Guo et al. (2014) também alcançaram resultados significativos ao adicionar luz UV à reação de Fenton. Em condições semelhantes, eles avaliaram um catalisador de óxido de ferro suportado em argila caulinita na reação de foto-Fenton para degradação do corante Rodamina B. Em 60 minutos de reação eles observaram 98% de remoção do poluente com o processo fotoirradiado, o que representa 68% a mais que o processo sem luz UV. Entretanto, na degradação via foto-Fenton o mecanismo homogêneo teve grande influência no processo, pois ao final da reação 3,2 mg/L de ferro foram lixiviadas para a solução, o que correspondeu a 38% da degradação.

Além das vantagens inerentes à presença da luz UV no processo, com o catalisador Mag-AP-PANI, o desempenho condutor elétrico da polianilina em doar elétrons, receber e transportar buracos é fundamental no mecanismo de degradação do corante. Quando irradiada com luz, a PANI condutora absorve fótons que promovem seus elétrons a estados de energia mais elevados, esses elétrons são então transferidos para superfície do catalisador formando espécies oxidativas que contribui para a degradação do poluente (VARGAS et al., 2018; SAHA et al., 2020).

Apesar de ambos os catalisadores terem exibido praticamente a mesma eficiência de remoção do corante, com o Mag-AP-PANI não foi observada lixiviação, enquanto o Mag-AP

ainda lixiviou 0,4 mg/L de ferro. Isso aponta para uma proteção do catalisador proporcionada pelo revestimento polimérico.

5.2.3 Avaliação do catalisador Mag-AP e Mag-AP-PANI em função do pH

O pH inicial da reação tem grande influência para geração de radicais hidroxila nos processos de Fenton. Desta forma, o efeito do pH foi avaliado em dois valores iniciais. A primeira investigação foi realizada em pH=3 considerando que essa é a condição ótima para os processos de Fenton e a segunda investigação foi realizada em pH=6 por ser este o valor do pH inicial do corante e um valor mais próximo da neutralidade do efluente. A Figura 23 mostra efeito do pH na adsorção e nos processos de Fenton com os catalisadores híbridos.

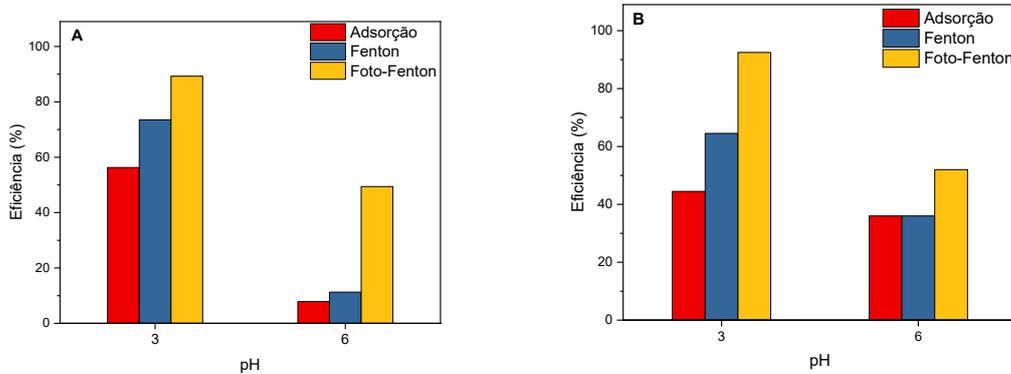
A solução em pH=3 propiciou uma maior geração de radicais hidroxila e conseqüentemente uma maior degradação do corante (56, 73 e 95 % para adsorção, Fenton e foto-Fenton, respectivamente), pois em condições ácidas estes radicais exibem maior capacidade de oxidação (2,8 V). O pH mais baixo também pode ocasionar a lixiviação do ferro do catalisador induzindo o mecanismo de Fenton homogêneo, porém esse fator só pode ser considerado na reação de foto-Fenton com o catalisador Mag-AP (Figura 23A), onde a lixiviação (0,4 mg/L) foi observada. Por outro lado, em pH=6 uma diminuição significativa da taxa de degradação foi observada, resultando em reduções de 7, 19 e 49% de remoção do corante para adsorção, Fenton e foto-Fenton, respectivamente.

O mesmo comportamento foi observado com o Mag-AP-PANI, em pH=6 a eficiência de remoção decaiu alcançando percentuais de apenas 36, 36 e 52% para adsorção, Fenton e foto-Fenton, respectivamente. Pelo percentual alcançado no processo de Fenton, percebe-se que a atividade catalítica de Mag-AP-PANI foi totalmente inibida nesse pH, uma vez que a eficiência foi a mesma para o processo de adsorção, sugerindo que apenas este ocorreu.

Bao et al. (2019) em seu estudo de degradação do P-clorofenol via reação de Fenton catalisada por óxido de ferro suportado em argila, relataram que a partir de pH=5 a degradação caiu substancialmente de maneira que em valores a partir de 6 já não foi mais observada degradação, mesmo com 24 horas de reação. Em sistema semelhante, Jin et al. (2017) só observou degradação significativa até pH=4, após esse valor a degradação de fenol se mostrou muito lenta, atingindo apenas 14% de redução em pH=6 após 120 minutos de reação. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que o H₂O₂ se decompõe rapidamente em oxigênio

molecular e água em valores de pH mais elevados, extinguindo a eficiência do processo oxidativo.

Figura 23-Eficiência de remoção do corante em função do pH 3 e 6 nos processos de adsorção, Fenton e foto-Fenton, com A) Mag-AP e B) Mag-AP-PANI. Concentração de catalisador: 1g/L, concentração de H₂O₂: 100 mmol/L

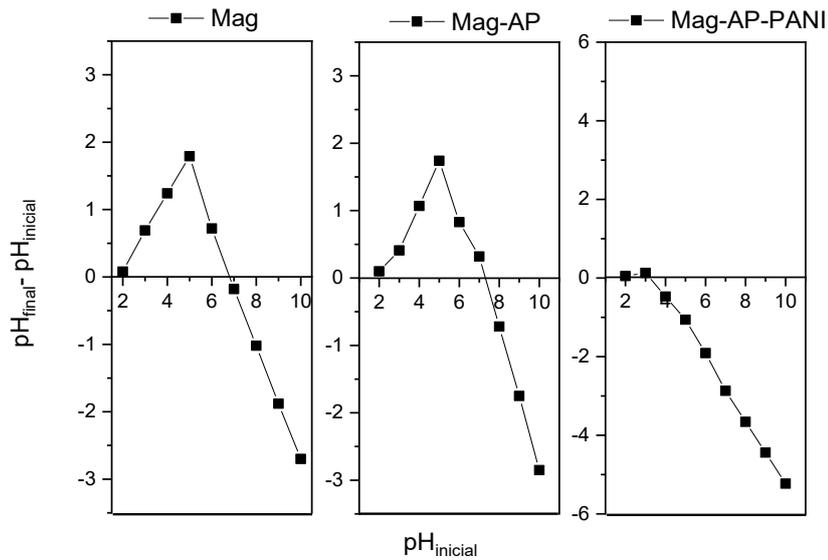


Fonte: O Autor, 2021.

Além dos fatores que influenciam no mecanismo de oxidação é precisar levar em conta também àqueles que interferem no processo de adsorção, uma vez que este também está envolvido na degradação do AR19. O estado elétrico da superfície dos catalisadores irá determinar a interação eletrostática entre as espécies envolvidas na reação, e nesse contexto, o pH da solução tem papel importante pois afeta diretamente a carga superficial do adsorvente, bem como dissocia os grupos funcionais nos sítios ativos do catalisador (GUEDES et al., 2004; NAUSHAD et al., 2017; UNAL et al., 2019).

O ponto de carga zero (Figura 24) ocorre em pH=7,3 para Mag-AP e em pH=2,4 para Mag-AP-PANI, isto é, para valores de pH acima do PCZ tem-se uma superfície carregada negativamente, o que causa uma repulsão eletrostática, logo a adsorção de cátions é favorecida. Do mesmo modo, para valores de pH menores que o PCZ, tem-se superfície carregada positivamente, logo a adsorção de ânions é beneficiada, o que favorece a adsorção/oxidação do corante aniônico AR19 em meio mais ácido, no catalisador Mag-AP.

Figura 24- Avaliação do potencial de carga zero dos catalisadores



Fonte: O Autor, 2021.

5.2.4 Reciclagem e estabilidade do catalisador Mag-AP e Mag-AP-PANI

Além da atividade catalítica do catalisador, a sua reciclabilidade e sua estabilidade a longo prazo, são fatores fundamentais para avaliar a aplicabilidade do mesmo. A reciclagem foi avaliada para os processos de adsorção, Fenton e foto-Fenton através de 6 ciclos subsequentes de 60 minutos cada, após cada ciclo o catalisador foi separado magneticamente da solução tratada e logo em seguida inserido em uma nova solução de AR19, dando início a um novo ciclo reacional.

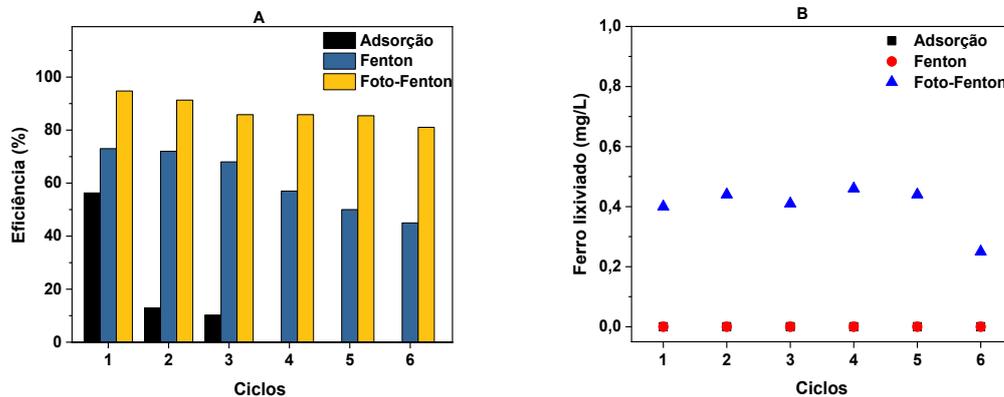
A Figura 25A mostra os resultados da reciclagem com Mag-AP, para adsorção o catalisador não mostrou uma boa estabilidade, pois do primeiro para o terceiro ciclo a eficiência de remoção decaiu significativamente de 56 para 10%, de maneira que a partir do quarto o material já havia saturado e não apresentou mais adsorção.

Na reação de Fenton a atividade catalítica do Mag-AP exibiu uma boa estabilidade para os três primeiros ciclos (73, 72 e 69%). No entanto, a partir do quarto ciclo a atividade catalítica vai sendo reduzida, de modo que a eficiência do sexto ciclo diminuiu 28% em relação ao primeiro ciclo. Considerando que catalisador não apresentou, dentro dos limites de detecção da análise empregada, lixiviação de ferro em nenhum ciclo (Figura 25B), é possível que essa perda da eficiência esteja relacionada com a extinção do mecanismo de adsorção na degradação do

corante por meio do processo de Fenton, uma vez que esses dois processos atuam sinergicamente.

No processo de foto-Fenton o catalisador não apresentou variações significativas da eficiência catalítica após o sexto ciclo (82%), onde o percentual de remoção do corante diminuiu apenas 13% em relação a primeiro ciclo (95%). Entretanto, como é ilustrado na Figura 25B, todos os ciclos apresentaram uma média de 0,4 mg/L de ferro lixiviado, o que indica que houve contribuição, ainda que pequena, do mecanismo homogêneo de Fenton.

Figura 25- A) Efeito da reciclagem do catalisador Mag-AP e B) Lixiviação de ferro durante a reciclagem. Concentração de catalisador: 1g/L, concentração de H₂O₂: 100 mmol/L e pH=3



Fonte: O Autor, 2021.

Diversos fatores podem ser determinantes na lixiviação do ferro, tais como o pH, radiação UV ou mesmo a concentração de hidroquinona no meio, este último foi afirmado por Ortiz de la Plata et al. (2010) em seu estudo da decomposição de 2-clorofenol através da reação de Fenton catalisada por óxido de ferro, os autores observaram a formação de subprodutos com grupamentos quinônicos capazes de lixiviar o ferro da superfície do catalisador por meio de processos redutivos. Tendo em vista que o corante modelo AR19 apresenta um grupamento antraquinona, a formação de compostos intermediários quinônicos pode ser significativa na lixiviação de ferro.

Por outro lado, a incidência de radiação promove alterações na superfície dos catalisadores, alterando o estado de oxidação do ferro e provendo sua lixiviação, como observado por Firak et al. (2018) quando investigaram, por meio de planejamento experimental, o efeito das variáveis relevantes na lixiviação de diferentes óxidos de ferro. Os resultados

mostraram influência significativa do pH, concentração de hidroquinona e incidência de radiação para a hematita, enquanto que para a goethita a incidência da radiação e o pH foram as variáveis mais significativas.

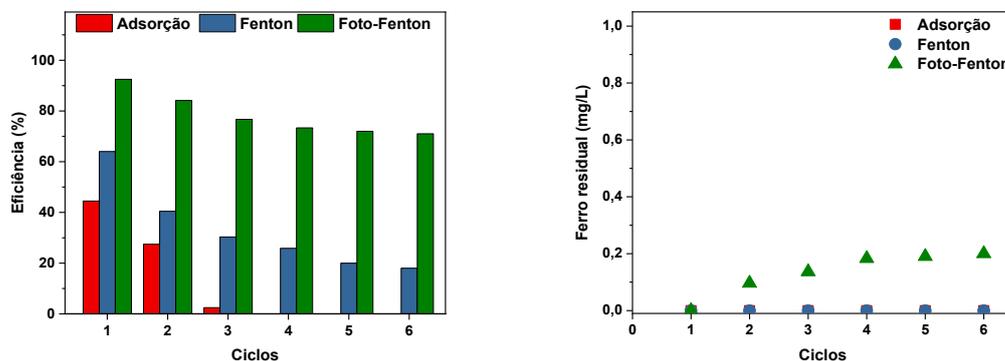
Mesmo com a lixiviação apresentada no processo de foto-Fenton, o Mag-AP mostrou uma boa estabilidade por até 6 ciclos e para o processo de Fenton essa estabilidade foi de até 3 ciclos sem perda significativa da eficiência de degradação, para ser usado apenas como adsorvente o material não se mostrou tão eficiente em termos de reciclabilidade.

Yu et al. (2016) conseguiu reciclar um catalisador semelhante que manteve sua eficiência catalítica por até cinco ciclos com variações mínimas da eficiência de degradação (cerca 8%), mas antes de cada ciclo o catalisador era lavado e seco sob condições de congelamento a vácuo o que possibilita a regeneração dos sítios ativos da superfície do material. Contudo, Mag-AP foi reciclado sem nenhum tipo de regeneração, o que reafirma sua eficiência catalítica dentro dos processos investigados.

O catalisador Mag-AP-PANI (Figura 26A) também não mostrou estabilidade para o processo de adsorção, de modo que no terceiro ciclo a eficiência foi de apenas 2 %. Para o processo de Fenton o catalisador mostrou uma perda significativa de eficiência já no segundo ciclo (de 64% para 40%), nos ciclos subsequentes essa perda continuou de forma gradual. Indicando a baixa estabilidade catalítica do Mag-AP-PANI.

Já para o processo de foto-Fenton o material se mostrou mais estável, com os maiores percentuais nos três primeiros ciclos de 92, 84 e 77%, os ciclos seguintes mostram uma diminuição gradativa da eficiência constante, de forma que após o último ciclo a perda foi de 22% de eficiência em relação ao primeiro ciclo. O catalisador só mostrou lixiviação no processo de foto-Fenton (Figura 26B), ela ocorre a partir do segundo ciclo, com 0,09 mg/L, e aumenta de forma gradual ao longo da reciclagem, até o sexto ciclo a lixiviação não ultrapassou 0,2 mg/L. De acordo com Wang et al. (2018) essa diminuição da reatividade do Mag-AP-PANI nos processos de Fenton pode ser conferida à abstração, induzida por radica $\cdot\text{OH}$, do hidrogênio NH da PANI, formando aos poucos a PANI não condutiva na forma de pernigranilina.

Figura 26- A) Efeito da reciclagem do catalisador Mag-AP-PANI e B) Lixiviação de ferro durante a reciclagem. Concentração de catalisador: 1g/L, concentração de H₂O₂: 100 mmol/L e pH=3



Comparando a estabilidade dos catalisadores, observa-se que o catalisador Mag-AP mostrou melhor desempenho na reação que o Mag-AP-PANI, pois o primeiro exibiu estabilidade tanto para Fenton quanto para foto-Fenton, já o segundo só mostrou estabilidade para o processo de foto-Fenton e com maior perda de eficiência ao longo da reciclagem. Ambos apresentaram lixiviação de ferro, entretanto, no Mag-AP-PANI a polianilina proporcionou uma proteção ao catalisador reduzindo a lixiviação de ferro, essa mesma proteção pode ter dificultado um maior acesso ao ferro presente no material, o qual é o principal ativador do H₂O₂ via reação de Fenton.

5.3 Conclusão

A utilização de argila para suportar óxidos de ferro é uma alternativa eficiente para aumentar a capacidade catalítica destes materiais nos processos de Fenton. A argila bruta mostrou efeito catalítico e adsorvente, os quais podem ser melhorados por meio de ativação ácida do material. Já o catalisador Mag-AP mostrou um efeito sinérgico na remoção do corante AR19, o que contribuiu para resultados mais eficientes que aqueles observados com o catalisador Mag, usando apenas o óxido de ferro Fe₃O₄. O revestimento com polianilina não apresentou grandes vantagens em relação ao Mag-AP, embora a condutância do polímero favoreça a regeneração de ferro a sua capacidade adsorvente tem grande influência no processo.

A eficiência do processo de Fenton foi aumentada significativamente de 73 para 95% com Mag-AP e de 64 para 92% com Mag-AP-PANI, sob adição de luz UV à reação. Para o primeiro catalisador os resultados experimentais sugerem que a remoção do corante ocorreu

por um mecanismo combinado de Fenton heterogêneo-homogêneo/Adsorção, a depender de fatores como o tempo de reação e o uso da irradiação UV. Já para o último a remoção do corante ocorreu por um mecanismo combinado de Fenton heterogêneo/adsorção e fotocatalise da camada polimérica.

Para ambos os catalisadores o pH inicial da solução foi um dos efeitos mais significativos na eficiência de remoção da cor em todos os processos, de modo que o valor ótimo de pH para remoção do AR19 foi pH=3, o que está diretamente relacionado com a interação eletrostática entre o corante aniônico e a superfície do catalisador.

Na reciclagem Mag-AP mostrou uma boa estabilidade de até 3 ciclos para Fenton e 6 ciclos para foto-Fenton sem grande perda de eficiência de remoção do corante. O material não mostrou estabilidade para adsorção. No tocante a lixiviação do catalisador, apenas o processo de foto-Fenton apresentou uma baixa lixiviação ao longo dos ciclos, o que contribui para o mecanismo de remoção da cor. Já o Mag-AP-PANI, apesar de ter apresentado baixa lixiviação de ferro, só mostrou estabilidade para o processo de foto-Fenton, com perda gradual da eficiência ao longo de seis ciclos consecutivos.

Os resultados confirmaram que a combinação de magnetita e argila preta pode ser usado nos processos de Fenton como um catalisador de baixo custo, estável, recuperável, reutilizável e eficiente na remoção do corante aniônico AR19 da solução. O catalisador com revestimento polimérico, embora, tenha atuado como um protetor para o Mag-AP, só apresenta maiores vantagens em processos fotoirradiados.

6. ESTUDO DE DIFERENTES CATALISADORES HÍBRIDOS NA ATIVAÇÃO DE PERSULFATO

6.1 Metodologia

6.1.1 Reagentes

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados persulfato de sódio (PS, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Dinâmica), corante Azul Reativo 19 (AR19, Araquímica), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Qhemis), hidróxido de sódio (NaOH, Qhemis).

6.1.2 Testes de oxidação direta com Persulfato (PS)

Inicialmente os ensaios foram realizados avaliando a oxidação direta do corante Azul Reativo 19 (AR19) com persulfato sem ativação. As reações foram avaliadas em função da concentração de PS, para tal as concentrações estudadas foram 2; 5; 10 e 15 mmol/L. As reações ocorreram em um reator de bancada em batelada com volume de 25 mL de corante com concentração inicial de 0,075 g/L, sob constante agitação e pH=3. O ajuste do pH foi feito com soluções de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio, ambas com concentração de 0,1 mol/L. O tempo reacional foi de 60 minutos, com análises em intervalos pré-determinados.

6.1.3 Testes de oxidação com Persulfato (PS) ativado por catálise heterogênea

Os ensaios foram realizados avaliando a ativação do persulfato, através da catálise heterogênea, na degradação do corante Azul Reativo 19 (AR19). Para isso foram avaliados, individualmente, três catalisadores previamente sintetizados: Magnetita (Mag), Magnetita-Argila Preta (Mag-AP) e Magnetita-Argila Preta-Polianilina (Mag-AP-PANI), fixando as concentrações do catalisador e do persulfato em 1 g/L e 2 mmol/L, respectivamente. O pH da solução foi investigado em dois valores (3 e 6). As reações foram realizadas em um reator de bancada em batelada com volume de 25 mL de corante com concentração inicial de 0,075 g/L, sob constante agitação. O tempo reacional foi de 60 minutos e análises ocorreram apenas ao final da reação para evitar perda na massa do catalisador.

6.1.4 Reciclagem do catalisador

Para avaliar a estabilidade do catalisador foi realizado um estudo de reutilização do mesmo. A reciclagem ocorreu sem nenhum tipo de tratamento regenerativo do catalisador, sendo reutilizado em ciclos consecutivos de 60 minutos. Após cada ciclo o catalisador foi apenas separado, por um campo magnético externo, do efluente tratado e inserido em uma nova solução de corante, iniciando um novo ciclo reacional.

6.1.5 Métodos Analíticos

- **Análise espectrofotométrica**

Para avaliar a eficiência do processo de oxidação, a coloração do efluente foi monitorada em espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis, modelo Multispec-1501. Os espectros de absorção da solução foram registrados em função do tempo de reação. A absorbância foi medida no comprimento de onda de maior absorbância do corante AR19, $\lambda = 591$ nm e a eficiência de remoção de cor foi determinada pela Equação (25).

$$Eficiência (\%) = \frac{Abs_{t=0} - Abs_{t=x}}{Abs_{t=0}} * 100 \quad (25)$$

Onde $abs_{t=0}$: absorbância inicial do efluente; $abs_{t=x}$: absorbância em tempos variados da reação.

- **Lixiviação do ferro**

A quantificação do ferro lixiviado do catalisador foi realizada por meio do método colorimétrico da o-fenantrolina que determina a concentração de ferro total na solução.

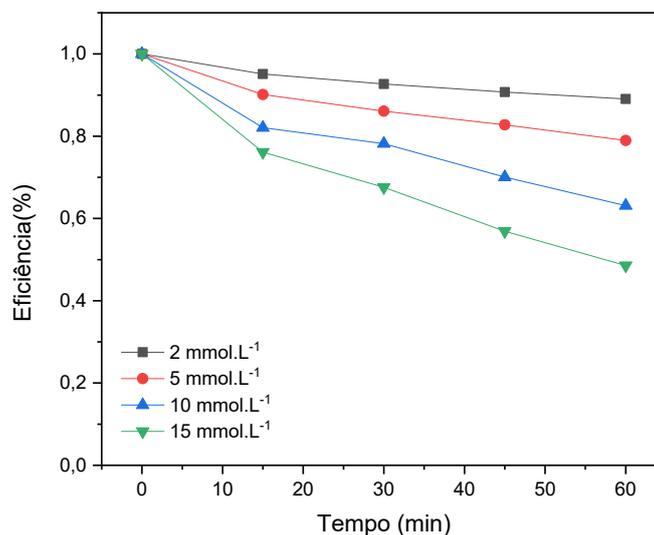
Em um balão de 10 mL, foram adicionados: 5 mL da amostra, 100 μ L de uma solução de cloridrato de hidroxilamina (100 g/L), 1 mL do tampão ácido acético/acetato de sódio (1 mol/L) e 500 μ L de uma solução de o-fenantrolina (1 g/L). O volume do balão foi completado com água destilada, a solução foi agitada e após 10 minutos foi submetida à leitura de absorbância em um espectrofotômetro UV-Vis (ABNT, 1997).

6.2 Resultados e Discussões

6.2.1 Estudo preliminar do efeito da concentração de persulfato

Antes de avaliar a ativação do persulfato, foram realizados experimentos preliminares de oxidação direta (Figura 27), isto é, a oxidação do corante pelo próprio persulfato sem ação de um ativador. Foi variada a concentração do oxidante, buscando a concentração que menos contribuísse na remoção do corante via oxidação direta, uma vez que o objetivo do estudo seguinte era avaliar a oxidação por meio dos radicais sulfatos, oriundos da ativação do persulfato por catálise heterogênea. O impacto da concentração inicial de PS na oxidação direta do corante foi investigado usando 2, 5, 10 e 15 mmol/L, com as quais se obteve 11, 21, 37 e 51% de remoção do corante em 60 minutos de reação, respectivamente.

Figura 27-Efeito da concentração de PS na oxidação direta.

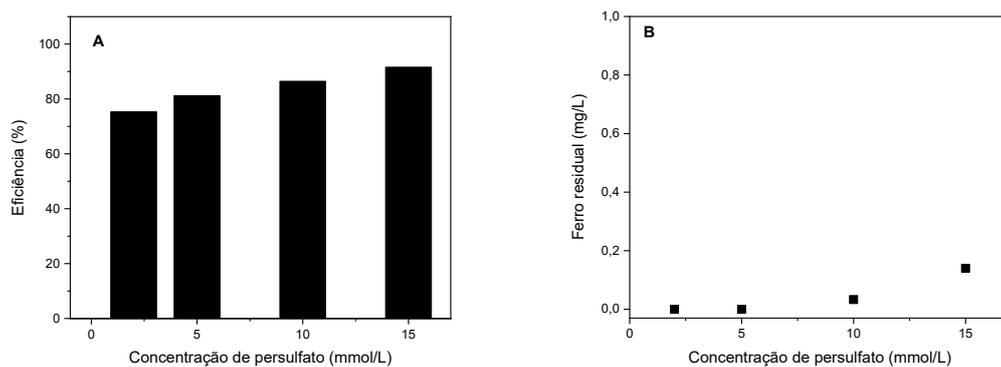


Fonte: O Autor, 2021.

A quantidade de oxidante é um fator significativo que afeta a degradação do poluente e é um índice importante para avaliar o desempenho do ativador. Assim, estas mesmas concentrações foram avaliadas agora com ativação do persulfato por meio do catalisador magnetita. O aumento da eficiência, bem como a lixiviação do catalisador, se mostrou proporcional ao aumento da concentração de persulfato. Como se observa na Figura 28A, em

relação aos resultados da oxidação direta a eficiência de remoção aumentou 64, 60, 49 e 41% para as concentrações de 2, 5, 10 e 15 mmol/L, respectivamente, após a adição de um ativador ao processo. Diante desses resultados a concentração adotada para realizar todo o estudo foi de 2 mmol/L, por ser a menor, mas apresentar eficiência considerável, com menor interferência da oxidação direta no processo e sem lixiviação detectável pela análise empregada (Figura 28B).

Figura 28- A) Efeito da concentração de PS na ativação por Mag; B) Efeito da concentração de PS na lixiviação de ferro de Mag



Fonte: O Autor, 2021.

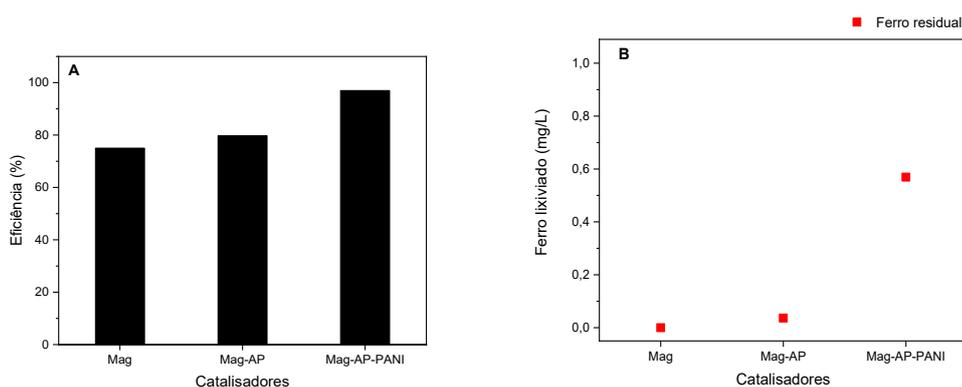
6.2.2 Avaliação de diferentes catalisadores heterogêneos na ativação do persulfato

A Figura 29A mostra um comparativo entre os três catalisadores sintetizados nos capítulos anteriores (Mag, Mag-AP e Mag-AP-PANI). A magnetita pura mostrou uma eficiência de 75% de remoção do corante em 60 minutos de reação, o suporte da argila só proporcionou um aumento de mais 5% à esta eficiência. Considerando que os processos com catálise heterogênea envolvem uma taxa de degradação mais lenta, pode-se considerar satisfatórios os resultados alcançados com Mag e Mag-AP e além disso, com os mesmos não foi observada lixiviação do ferro. Zhao et al. (2015) estudou a ativação de persulfato por magnetita na remoção de um composto intermediário de corantes azo, eles alcançaram 100% de remoção, entretanto, foram necessários 270 min de reação e concentrações muito altas de oxidante e ativador.

Por outro lado, com o catalisador revestido de polianilina foi possível obter uma redução de 97% do corante, mas com uma pequena lixiviação de 0,6 mg/L (Figura 29B). Uma maior transferência de elétrons é garantida pelas cadeias conjugadas do polímero condutor

favorecendo a decomposição do persulfato. Logo, a alta atividade catalíticas deste material é resultante da sinergia entre o revestimento de polianilina e os núcleos de Mag-AP, pois o revestimento polimérico além de proteger o núcleo e evitar a agregação do material, pode também aumentar a transferência de massa de reagentes para os locais ativos no catalisador através dos poros presentes no polímero (SUN et al., 2019, ZHOU et al. 2020).

Figura 29- A) Efeito de diferentes catalisadores na ativação do PS; B) Lixiviação de ferro em função dos catalisadores. Concentração do catalisador: 1g/L; concentração do PS: 2mmol/L e pH=3



Fonte: O Autor, 2021.

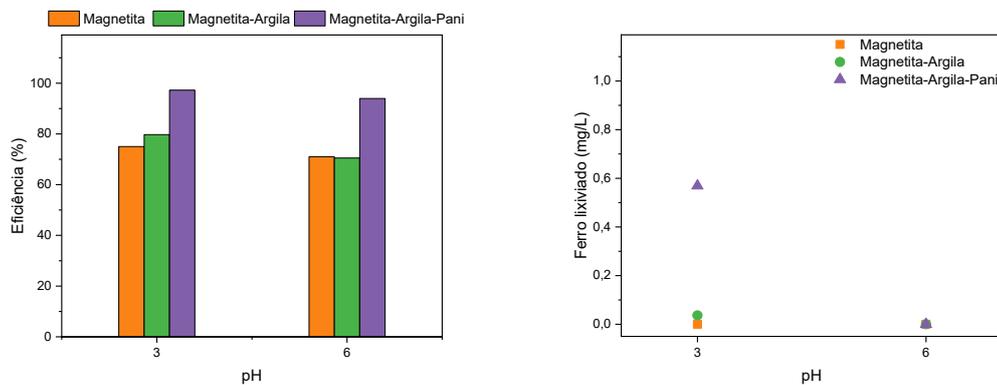
A ativação de persulfato com materiais livres de metais já tem sido bastante relatada na literatura, entretanto, estudos relacionados à ativação por meio de polímeros condutores, e especificamente com polianilina, são muito escassos. De forma que Sun et al. (2019) demonstraram pela primeira vez uma investigação sobre o desempenho catalítico de PANI na ativação do oxidante peroximonosulfato para degradar o corante laranja de metila. Eles obtiveram resultados bastante satisfatórios com 100% de remoção do corante em apenas 30 minutos e esse desempenho foi mantido por até 8 ciclos. Contudo, esta etapa de reciclagem ainda se mostrou inviável em aplicações práticas devido à necessidade de centrifugação para recuperar o catalisador e subsequente lavagem e secagem em estufa.

6.2.3 Efeito do pH na ativação do persulfato com diferentes catalisadores heterogêneos

A Figura 30A mostra os resultados da ativação do persulfato em função do pH, os valores de pH avaliados foram 3 e 6. A taxa de degradação apresentou uma leve diminuição na eficiência de ativação para os três catalisadores, mas ainda assim foi possível alcançar

resultados significativos de 71, 70 e 94% em pH=6 e 75, 80 e 97% em pH=3 para Mag, Mag-AP e Mag-AP-PANI, respectivamente, destes apenas este último apresentou lixiviação detectável pelo método analítico usado (Figura 30B) e em pH=3.

Figura 30- A) Efeito do pH na ativação do PS; B) Lixiviação de ferro em função do pH. Concentração do catalisador: 1g/L; concentração do PS: 2mmol/L.



Fonte: O Autor, 2021.

O persulfato pode reagir e se decompor em uma faixa ampla de pH. Quando em meio ácido, H^+ reagirá com PS gerando radicais sulfato (Equação 39). Já em pH básico os radicais hidroxila predominam no processo (Equação 40), além disso, em qualquer condição de pH quando os radicais sulfato estão em meio aquoso, eles podem reagir com a água gerando radicais hidroxila e ambos os radicais contribuem no processo de degradação (Equação 41) (BOCZKAJ e FERNANDES, 2017).



O pH da solução pode, ainda, interferir na carga superficial dos catalisadores e a forma existente de compostos orgânicos, o que pode influenciar ainda mais a interação entre os catalisadores, persulfato e o poluente alvo (XIAO et al., 2020). O pH no potencial de carga zero dos catalisadores foram relatados no capítulo anterior como 6,8, 7,3 e 2,4 para Mag, Mag-AP e

Mag-AP-PANI, respectivamente, logo a superfície sólida foi carregada positivamente a pH abaixo desses valores, e negativamente carregadas caso contrário. Desta forma, as interações eletrostáticas podem ser aumentadas em ambos pH estudados com o catalisador Mag e Mag-AP. Por outro lado, o catalisador Mag-AP-PANI além da interação eletrostática tem também a vantagem da interação por troca iônica de dopagem/reação redox reversível que ocorrem na superfície da polianilina (HUANG et al., 2014).

Embora não se tenha alcançado um percentual maior de redução em pH=6, os resultados são bastante significativos e possivelmente um aumento no tempo reacional poderia melhorar a eficiência do processo, como observou Gong 2016 em seu estudo de ativação de persulfato por compósito de grafeno e magnetita, o autor relata uma diminuição na taxa de degradação do corante azul de metileno quando elevou o pH para 6, onde alcançou cerca de 70% de remoção em 60 minutos de reação, porém após minutos ele obteve uma remoção de 100% do poluente.

6.2.4 Reciclagem e estabilidade dos catalisadores

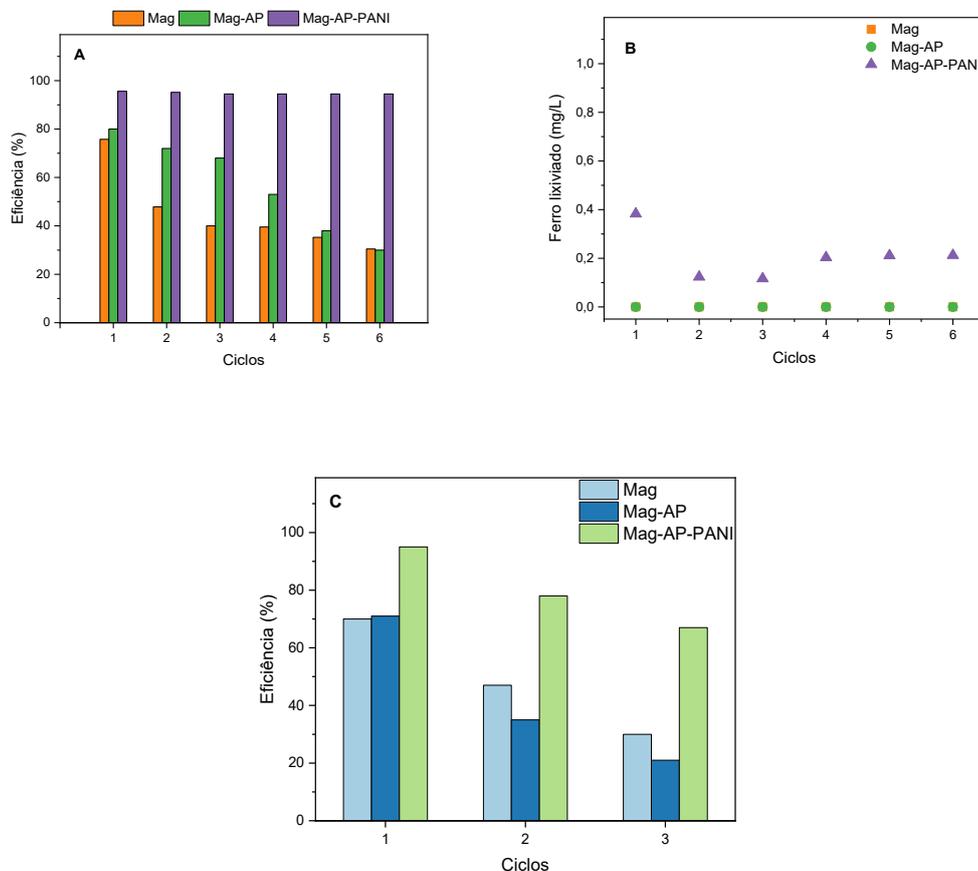
A estabilidade e a reciclagem dos catalisadores foram avaliadas através de 6 ciclos subsequentes de 60 minutos cada, após cada ciclo o catalisador foi separado magneticamente da solução tratada e logo em seguida inserido em uma nova solução de AR19, dando início a um novo ciclo reacional (Figura 31A). Levando-se em conta que os materiais apresentaram uma boa atividade catalítica também em pH=6, a reciclagem também foi avaliada neste pH (Figura 31C). Ao final de cada ciclo a lixiviação dos catalisadores foi analisada, as mesmas só foram observadas em pH=3 (Figura 31B).

O catalisador Mag não se mostrou estável diante da reciclagem, independentemente do pH do meio, onde a eficiência de remoção do corante caiu significativamente já no segundo ciclo com perda de 27 e 23% da eficiência em pH=3 e em pH=6, respectivamente. Já o catalisador Mag-AP mostrou estabilidade considerável nos três primeiros ciclos em pH=3, com 80, 72 e 68% de remoção do corante, contudo, em pH=6 o catalisador não manteve essa estabilidade e apresentou uma perda de eficiência de 35% já no segundo ciclo.

O catalisador Mag-AP-PANI foi o único que apresentou lixiviação detectável de ferro, em pH=3 (Figura 31B), porém mesmo assim foi o que se mostrou mais estável na reciclagem mantendo eficiência por até 6 ciclos, com perda de apenas 3% da eficiência no sexto ciclo. Em todos os ciclos foi observado uma pequena lixiviação de ferro em uma média de 0,2 mg/L. Em

pH=6 este catalisador apresentou estabilidade considerável por apenas dois ciclos, com perda de 17% da eficiência no segundo ciclo, em relação ao primeiro.

Figura 31- A) Reciclagem dos catalisadores e B) lixiviação em pH=3; C) Reciclagem dos catalisadores em pH=6



Fonte: O Autor, 2021.

A diminuição da eficiência de remoção do corante com os catalisadores Mag e Mag-AP pode ser atribuída principalmente à ocupação de sítios ativos na superfície dos mesmos por compostos intermediários resultantes da degradação do corante, haja vista que estes catalisadores não apresentaram lixiviação, no limite de detecção da análise, em nenhum ciclo.

O catalisador Mag-AP-PANI foi extremamente beneficiado pela presença da polianilina, tanto em sua atividade catalítica quanto em sua estabilidade, que apesar de ter apresentado lixiviação, permaneceu com sua eficiência de remoção praticamente inalterada ao longo dos seis ciclos. Essa excelente durabilidade deve-se aos sítios nitrogenados estáveis nas cadeias conjugadas do polímero e aos anéis benzênicos, como unidades de construção, que tem

forte resistência à oxidação, embora, em pH=6 essa mesma resistência não tenha se mantido (SUN et al., 2019).

6.3 Conclusão

Os catalisadores sintéticos (Mag, Mag-AP e Mag-AP-PANI) aplicados neste estudo mostraram-se bastante eficientes na ativação de persulfato, aumentando em 64, 69 e 86% a remoção do corante em relação à oxidação direta com o PS.

Os materiais exibiram uma boa atividade catalítica tanto em pH=3 (75, 80 e 97%) quanto em pH=6 (71, 70 e 94%). O suporte da argila preta garantiu ao óxido de ferro um aumento na sua eficiência, não apenas na atividade catalítica, mas forneceu uma maior estabilidade ao material que não lixiviou de forma alguma. O revestimento com polianilina exibiu um aprimoramento ainda maior ao catalisador, apesar de ter apresentado lixiviação de ferro quando em pH=3, possibilitando uma remoção quase que completa do poluente.

Em pH=3 apenas Mag-AP e Mag-AP-PANI possuem estabilidade para reciclagem por pelo menos 6 ciclos consecutivos para este e por até 3 ciclos para Mag-AP. Em pH=6 apenas o Mag-AP-PANI é eficiente para reciclagem, mas por apenas 2 ciclos. Levando em consideração a escassez de estudos com a polianilina na ativação de PS, os resultados obtidos demonstraram que Mag-AP-PANI é um catalisador bastante promissor para ativar persulfato de forma eficiente, estável, recuperável e reciclável.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Diante dos resultados alcançados, é possível afirmar que os objetivos propostos para pesquisa e para a problemática levantada, foram contemplados. Com o desenvolvimento de catalisadores híbridos que de baixo custo, estável, recuperável, reutilizável e eficiente na catálise heterogênea de POAs. O catalisador híbrido de magnetita e argila preta mostrou grande eficiência catalítica e com ótima estabilidade na reação de Fenton, resultados ainda mais satisfatórios quando no processo irradiado por UV, isto é, no foto-Fenton. Já para a ativação do persulfato, de maneira inovadora o catalisador contendo polianilina mostrou um alto desempenho catalítico e uma ótima estabilidade por diversos ciclos sem perda de eficiência.

No entanto, algumas lacunas ainda podem e devem ser preenchidas através de outras reflexões sobre o tema tratado nesta pesquisa, para isso algumas perspectivas são sugeridas a seguir:

- Realizar toda a parte de caracterização (química, morfológica e estrutural) dos catalisadores Mag-AP e Mag-AP-PANI, uma vez que devido ao momento de pandemia vivenciado, essa etapa da pesquisa foi prejudicada pelo fechamento de laboratórios parceiros que realizariam estas análises.
- Investigar a eficiência dos catalisadores também na mineralização do efluente com análises de DQO e toxicidade.
- Aprofundar os estudos com o Mag-AP-PANI na ativação de persulfato com associação de radiação UV ao processo e aumento do tempo reacional em pH=6.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N. H. et al. Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: Synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes. **Composites Part B: Engineering**, v. 162, p. 538-568, 2019.
- AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**. v. 28, p. 875-962, 2003.
- ALHASSEN, H. et al. Organic/Hybrid Nanoparticles and Single-Walled Carbon Nanotubes: Preparation Methods and Chiral Applications. **Chirality**, v. 26, n. 11, p. 683–691, 2014.
- ALI, A. et al. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 9, p. 49-67, 2016.
- ARANTES, A. C. C. **Obtenção de híbridos nanoestruturados para aplicações ambientais**. 2017. 65 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.
- ARZATE-SALGADO, S.Y. et al. Evaluation of metallurgical slag as a Fenton-type photocatalyst for the degradation of an emerging pollutant: Diclofenac. **Catalysis Today**, v. 266, p. 126-135, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL (ABIT). **Perfil do setor**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em 15 dez. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13934**: água - determinação de ferro: método colorimétrico da ortofenantrolina. Rio de Janeiro, 1997.
- AVETTA, P. et al. Activation of persulfate by irradiated magnetite: Implications for the degradation of phenol under heterogeneous photo-Fenton-like conditions. **Environmental Science & Technology**, v. 49, p. 1043-1050, 2015.
- AWAD, A. M. et al. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 228, 2019.

AZEVEDO, C. K S. et. al. Novos híbridos baseados em oxihidróxido de ferro(III) e nanopartículas e ouro (AuNPs/ FeOOH) como catalisadores para a redução de poluentes orgânicos ambientais. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 534-540, 2017.

AZNAREZ, A. et al. Catalysts based on pillared clays for the oxidation of chlorobenzene. **Catalysis Today**, v. 246, p. 15-27, 2015.

BABAEI, A. A. et al. Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@C). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 162-174, 2017.

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

BAJPAI, P. Chapter seven: Peroxyacids Bleaching, in: **Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching**. 2. ed. Boston: Elsevier, 2012.

BALDUINO, A. P. Z. **Estudo da Caracterização e composição de argilas de uso cosmético**. 2016. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas à Saúde) - Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2016.

BAO, T. et al. Rectorite-supported nano-Fe₃O₄ composite materials as catalyst for P-chlorophenol degradation: Preparation, characterization, and mechanism. **Applied Clay Science**. v. 176, p. 66-77, 2019.

BARAKAN, S.; AGHAZADEH, V. The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 2572–2599, 2020.

BERGAYA, F.; LEGALY, G. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. **Developments in Clay Science**, v.1, p.1-18, 2006.

BRANCO, P. M. **Minerais Argilosos**, 2014. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/CPRM-Divulga/Minerais-Argilosos-1255.html>>. Acesso em 12 de abril de 2020.

BREITKREITZ, M. C.; SOUZA, A. M.; POPPI, R.J. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação

espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. Um tutorial, parte III. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p.546-573, 2014.

BRIENZA, Monica; KATSOYIANNIS, Ioannis A. Sulfate Radical Technologies as Tertiary Treatment for the Removal of Emerging Contaminants from Wastewater. **Sustainability**. v. 9, 2017.

CARDOSO, C. D.; ADAIME, M. B.; VIARO, N. S. S. Determinação do pH de formação do complexo $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$. **Ciência e Natura**, v.15, p. 57-61, 1993.

CECILIA, J. A. et al. Synthesis, characterization, uses and applications of porous clays heterostructures: a review. **Chemical Record**, v. 18, p.1085–1104, 2018.

CHOI, Y. W. et al. Colloidal stability of iron oxide nanoparticles with multivalent polymer surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 443, p. 8-12, 2015.

CLEVELAND, V.; BINGHAM, J.P.; KAN, E. Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe_3O_4 . **Separation and Purification Technology**, v.133, p. 388-395, 2014.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, p. 146-152, 2007.

CUMBERLAND, S. A.; LEAD, J. R. Particle size distributions of silver nanoparticles at environmentally relevant conditions. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 52, p. 9099-9105, 2009.

DARAEI, P. et al. Novel thin film composite membrane fabricated by mixed matrix nanoclay/chitosan on PVDF microfiltration support: preparation, characterization and performance in dye removal. **Journal of Membrane Science**, v. 436, n. 1, p. 97–108, 2013.

DASGUPTA, J. et al. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**, v. 147, p. 55-72, 2015.

DE LA PLATA, G. B. O.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Decomposition of 2 chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 95, p. 1-13, 2010.

DE LEÓN, M. A. et al. Raw montmorillonite modified with iron for photo-Fenton processes: influence of iron content on textural, structural and catalytic properties. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 5, p. 4742-4750, 2017.

DEVI, P.; DAS, U.; DALAI, A. K. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. **Science of The Total Environment**, v. 571, p.643-657, 2016.

DING, D. et al. Mechanism insight of degradation of norfloxacin by magnetite nanoparticles activated persulfate: Identification of radicals and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 330-339, 2017.

DJELLABI, R. et al. Synthesis of magnetic recoverable electron-rich TCTA@PVP based conjugated polymer for photocatalytic water remediation and disinfection. **Separation and Purification Technology**. v. 250, 2020.

DOMINGUEZ, C. et al. Methanol-enhanced degradation of carbon tetrachloride by alkaline activation of persulfate: Kinetic model. **Science of The Total Environment**. v. 666, p. 631-640, 2019.

DUAN, X. et al. Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, 2020.

DUARTE, F. et al. Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 34-41, 2013.

ESKANDARI, E. et al. A review on polyaniline-based materials applications in heavy metals removal and catalytic processes. **Separation and Purification Technology**. v. 231, 2020.

FAN, Yan et al. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**. v. 300, p. 39-47, 2015.

FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Y. Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1242-1246, 2010.

FERREIRA, L. O. **Utilização do híbrido quitosana/Fe₀/Fe₂O₃ para a degradação do vermelho reativo por processo Fenton heterogêneo: Um estudo teórico-experimental**. 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

FIRAK, D. S. et al. Investigations on iron leaching from oxides and its relevance for radical generation during Fenton-like catalysis. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, p. 117, 2018.

FURMAN, O.S.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Mechanism of Base Activation of Persulfate. **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 6423-6428, 2010.

GARCIA, P. M.P.; IBÁÑEZ-CALERO, S. L.; VÁSQUEZ, R. E. Degradation of synthetic organic dyes in solution by ferrate – hypochlorite or calcium hypochlorite. **Revista Investigación & Desarrollo**, v.1, 2017.

GAO, Y. et al. Activated persulfate by iron-based materials used for refractory organics degradation: a review. **Water Science and Technology**, v. 81, p.853-875, 2020.

GAO, Z. et al. Magnetic modification of acid-activated kaolin: Synthesis, characterization, and adsorptive properties. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 202, p. 1-7, 2015.

GERVALD, A. Y.; GRITSKOVA, I. A.; PROKOPOV, N. I. Synthesis of magnetic polymeric microspheres. **Russian Chemical Reviews**, v. 79, n. 3, 2010.

GHUGE, S. P.; SAROHA, A. K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents - Application of mesoporous materials: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p.83-102, 2018.

GIANNAKIS, S.; LIN, K.Y. A.; GHANBARI, F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs). **Chemical Engineering Journal**, v. 406, 2021.

GONG, X. B. Degradation of dye wastewater by persulfate activated with Fe₃O₄/graphene nanocomposite. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v.6, p.553–561, 2016.

GRAÇA, C. A. L.; VELOSA, A. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Amicarbazone degradation by UVA-activated persulfate in the presence of hydrogen peroxide or Fe²⁺. **Catalysis Today**. v. 280, p. 80-85, 2017.

GREGOR, C. et al. The Effect of Surface Area and Crystal Structure on the Catalytic Efficiency of Iron(III) Oxide Nanoparticles in Hydrogen Peroxide Decomposition. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 16, p. 2343-2351, 2010.

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

GUEDES, C. D. et al. Coagulação/floculação de suspensões ricas em óxidos de ferro por sulfato de alumínio. **Química Nova**, vol. 27, n. 5, p. 715-719, 2004.

GUO, S.; ZHANG, G.; WANG, J. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 433, p. 1-8, 2014.

HADJLTAIEF, H. B. et al. Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: Adsorption and photo-Fenton degradation processes. **Comptes Rendus Chimie**, v.21, p. 253-262, 2018.

HANEMANN, T.; SZABO, D.V. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. **Materials**, v.3, n. 6, p.468-517, 2010.

HAW, C. Y. et al. Hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles as MRI contrast agents. **Ceramics International**, v.36, p. 1417-1422, 2010.

HE, J. et al. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 39, p. 97-109, 2016.

HE, P. et al. Pyrite-activated persulfate for simultaneous 2,4-DCP oxidation and Cr(VI) reduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, 2021.

HOU, K. et al. A critical review on the mechanisms of persulfate activation by iron-based materials: Clarifying some ambiguity and controversies. **Chemical Engineering Journal**. v. 407, 2021.

HUANG, K. C.; COUTTENYE, R. A.; HOAG, G. E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). **Chemosphere**, v. 49, pp. 413-420, 2002.

HUANG, Y. et al. Applications of conjugated polymer based composites in wastewater purification. **RSC Advances**, v. 107, 2014.

IDUMAH, C. I. Novel trends in conductive polymeric nanocomposites, and bionanocomposites. **Synthetic Metals**. v. 273, 2021.

IKE, I. et al. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**. v. 338, p. 651-669, 2018.

JI, Y. et al. Degradation of trimethoprim by thermo-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics and transformation mechanisms. **Chemical Engineering Journal**. v. 286, p. 16-24, 2016.

JIN, M. et al. Magnetically separable maghemite/montmorillonite composite as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for phenol degradation. **Environmental Science Pollution Research**, v. 24, p. 1926–1937, 2017.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

KANGO, S. et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 8, p.1232-12261, 2013.

KAUSAR, A. et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

KHATAEEA, A.; GHOLAMIA, P.; VAHID, B. Catalytic performance of hematite nanostructures prepared by N₂ glow discharge plasma in heterogeneous Fenton-like process for acid red 17 degradation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 50, p. 86-95, 2017.

KHATRI, A. et al. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 50–57, 2015.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

KLEKOTKA, U. et al. Surfactant dependence on physicochemical properties of magnetite nanoparticles. **Colloids and Surfaces A**, v. 537, p. 452-459, 2018.

KONTA, J. Clay and man: Clay raw materials in the service of man. **Applied Clay Science**, v.10, p.275-335, 1995.

KUAN, C. C.; CHANG, S. Y.; SCHROEDER, S. L. M. Fenton-Like Oxidation of 4-Chlorophenol: Homogeneous or Heterogeneous? **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 8122-8129, 2015.

KUSIGERSKI, V. et al. Magnetic properties and heating efficacy of magnesium doped magnetite nanoparticles obtained by co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 475, p. 470-478, 2019.

LAZARATOU, C. V.; VAYENAS, D. V.; PAPOULIS, D. The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review. **Applied Clay Science**, v. 185, 2020.

LENARDA, M. et al. Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 311, p. 537-543, 2007.

LI, B. et al. Magnetic microsphere to remove tetracycline from water: adsorption, H₂O₂ oxidation and regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p.191-201, 2017.

LI, J. et al. Heterogeneous catalytic oxidation for the degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by persulfate activated with CuFe₂O₄ magnetic nano-particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 324, p. 63-73, 2017.

LI, W.; MU, B.; YANG, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bioadsorption technology. **Bioresource Technology**, v.277, p. 157-170, 2019.

LIAN, J. Fenton-like catalytic degradation of tetracycline by magnetic palygorskite nanoparticles prepared from steel pickling waste liquor. **Applied Clay Science**. v. 182, 2019.

LIANG, C. et al. Influence of precursor pH on the structure and photo-Fenton performance of Fe/hydrochar. **RSC Advances**, v. 7, p. 35257-35264, 2017.

LIANG, C. J.; SU, H. W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 5558-5562, 2009.

LIN, Chia-Chang; WU, Min-Shan. UV/S₂O₈²⁻ – process for degrading polyvinyl alcohol in aqueous solution. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. v. 85, p. 209-215, 2014.

LIU, Z.; LI, X.; HU, F. Treatment of landfill leachate biochemical effluent using the nano-Fe₃O₄/Na₂S₂O₈ system: Oxidation performance, wastewater spectral analysis, and activator characterization. **Journal of Environmental Management**, v. 208, p. 159-168, 2018.

MATZEK, L. W.; CARTER, K. E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. **Chemosphere**, v.151, p. 178-188, 2016.

MEDEIROS, E. S. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 7.2, p. 62-77, 2012.

MEIRA, J.M.L. Argilas: o que são, suas propriedades e classificações. **VISA Consultores: comunicações técnicas**. jan./2001.

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

MIRZAEI, A. et al. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665-688, 2017.

MOORE, J.; CERASOLI, E. **Particle Light Scattering Methods and Applications**. 2 ed. Middlesex: Elsevier, 2010. p. 2077-2088.

MUKHOPADHYAY, R. et al. Clay-polymer nanocomposites: progress and challenges for use in sustainable water treatment. **Journal of Hazardous Materials**. v. 383, 2020.

MUNOZ, M. et al. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 249-265, 2015.

NADEJDE, C. et al. Hybrid iron-based core–shell magnetic catalysts for fast degradation of bisphenol A in aqueous systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 587-594, 2016.

NAGATA, N. et al. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x. **Química Nova**. v. 24, p. 531-539, 2001.

NASAR, A., MASHKOOR, F. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater - a review. **Environmental Science Pollution Research**. v. 26, p.5333–5356, 2019.

NAUSHAD, M. et al. Nickel ferrite bearing nitrogen-doped mesoporous carbon as efficient adsorbent for the removal of highly toxic metal ion from aqueous médium. **Chemical Engineering Journal**. v. 330, p. 1351-1360, 2017.

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

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

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. **RSC Advances**. v. 5, p. 40552-40577, 2015.

NOGUEIRA, R. F. B. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p.400-408, 2007.

OLIVEIRA, C.; ALVES, A.; MADEIRA, L.M. Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent. **Chemical Engineering Journal**, v. 241, p. 190–199, 2014.

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.

OLU-OWOLABI, B. I. et al. Adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solution using calcined kaolinite-biomass composites. **Journal of Environmental Management**, v. 192, p. 94-99, 2017.

OTUNOLA, B. O.; OLODADE, O. O. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. **Environmental Technology & Innovation**, v. 18, 2020.

PANDA, A. K. et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 363, p. 98-104, 2010.

PANG, Y. L. et al. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 9-34, 2016.

PANTA, P. C. **Obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por coprecipitação, sua estabilização com surfactantes e caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e comportamento magnético**. 2013. 115 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PENG, G. Highly efficient removal of enrofloxacin by magnetic montmorillonite via adsorption and persulfate oxidation. **Chemical Engineering Journal**. v. 360, p. 1119-1127, 2019.

PERALTA, A. H. et al. Tratamento físico-químico de efluentes de indústria alimentícia de doces. **Revista Hipótese**, v. 1, n. 3, p. 124-146, 2015.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p.1-84, 2006.

PITT, F. D.; BOING, D.; BARROS, A. A. C. Desenvolvimento Histórico, Científico E Tecnológico De polímeros Sintéticos E De Fontes Renováveis. **Revista da Unifebe**, v. 1, n. 9, 2011.

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

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

PRABAKAR, D. et al. Pretreatment technologies for industrial effluents: Critical review on bioenergy production and environmental concerns. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 165-180, 2018.

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

QIN, Y. et al. Superparamagnetic iron oxide coated on the surface of cellulose nanospheres for the rapid removal of textile dye under mild condition. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 2103-2111, 2015.

QUEIROZ, J. R. C. et al. Métodos de caracterização de materiais para pesquisa em odontologia. **RFO UPF**. v. 17, p. 106-112, 2012.

RASTOGI, A.; AL-ABED, S. R.; DIONYSIOU, D. D. Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols. **Water Research**, v. 43, p. 684-694, 2009.

RUALES-LONFAT, C. et al. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p.497-508, 2014.

RUSEVOVA, K.; KOPINKE, F. D.; GEORGI, A. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions—Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241-242, p. 433-440, 2012.

SAHA, S. et al. Polymeric nanostructures for photocatalytic dye degradation: polyaniline for photocatalysis. **SN Applied Sciences**, v.2, 2020.

SALEH, R.; TAUFIK, A. Ultraviolet-light-assisted heterogeneous Fenton reaction of Ag-Fe₃O₄/graphene composites for the degradation of organic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 2019.

SAVIC, A. B. et al. Multifunctional use of magnetite-coated tuff grains in water treatment: Removal of arsenates and phosphates. **Advanced Powder Technology**. v. 30, p. 1687-1695, 2019.

SHAHID, M. K.; KIM, Y.; CHOI, Y. G. Magnetite synthesis using iron oxide waste and its application for phosphate adsorption with column and batch reactors. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 148, p. 169-179, 2019.

SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. **Catalysis Communications**. v. 10, p. 178-182, 2008.

SILVA, M. et al. Ativação ácida de argilas naturais visando sua aplicação na adsorção. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 56., 2012, Curitiba. **Anais do LVI Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 2874-2883.

SILVEIRA JUNIOR, A. T. **Carbono modificado com nanopartículas superparamagnéticas como materiais estratégicos em química analítica e ambiental**. 2017. 294f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2017.

SINGH, S.; MAHALINGAM, H.; SINGH, P. K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 462-463, p. 178-195, 2013.

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.

SOUZA, A. K. R.; LIMA, D. M. V.; OLIVEIRA, S. L. A. Técnica FTIR e suas aplicações em amostras orgânicas. In: Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão. **Anais do ENEPEX**. Dourado, MT: 2014.

SRA, K. S.; THOMSON, N. R.; BARKER, J. F. Stability of Activated Persulfate in the Presence of Aquifer Solids. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 23, p.820-837, 2014.

SUN, B. et al. Polyaniline: A New Metal-Free Catalyst for Peroxymonosulfate Activation with Highly Efficient and Durable Removal of Organic Pollutants. **Environmental Science & Technology**. v. 53, p. 9771-9780, 2019.

SZELUGA, U.; KUMANEK, B.; TRZEBICKA, B. Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 73, p. 204-231, 2015.

TAGHIZADEH, A. et al. Conductive polymers in water treatment: A review. **Journal of Molecular Liquids**. v. 312, 2020.

TAN, Chaoqun et al. Kinetic degradation of chloramphenicol in water by UV/persulfate system. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 332, p. 406-412, 2017.

TANNER, D. D.; OSMAN, S. A. A. Oxidative decarboxylation – on the mechanism of the potassium persulfate promoted decarboxylation reaction. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 52, p. 4689-4693, 1987.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v.32, p.809-817, 2009.

THOMAS, N.; DIONYSIOU, D.; PILAI, S. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. **Journal of Hazardous Materials**. v. 404, 2021.

TSITONAKI, A et al. In Situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 55-91, 2010.

UNAL, B. O. et al. Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate. **Journal of Water Process Engineering**. v. 32, 2019.

VARGAS, V. M. M. et al. A polianilina no cenário ambiental: uma abordagem sobre fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 41, p. 315-325, 2018.

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

VON HAUFF, E. The role of molecular structure and conformation in polymer electronics. In: WACLAWEK, S. et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v.330, p.44-62, 2017.

WANG, C. et al. A novel method for synthesis of polyaniline and its application for catalytic degradation of atrazine in a Fenton-like system. **Chemosphere**. v. 197, p. 576-584, 2018.

WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, v.334, p.1502-1517, 2018.

WANG, N. et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p.762-787, 2016.

WANG, Q. et al. The color removal of dye wastewater by magnesium chloride/red mud (MRM) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 690-698, 2009.

WANG, X. et al. Activation of peroxymonosulfate by carbonaceous oxygen groups: experimental and density functional theory calculations. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 198, p. 295-302, 2016.

WEI, Z.; VILLAMENA, F. A.; WEAVERS, L. K. Kinetics and Mechanism of Ultrasonic Activation of Persulfate: An in Situ EPR Spin Trapping Study. **Environmental Science & Technology**. v. 51, p. 3410-3417, 2017.

WILSON, S. et al. Catalyzed Persulfate: Advancing In Situ Chemical Oxidation (Isco) Technology. **Regenesis Bioremediation Products**, San Clemente, CA, EUA, 2013.

WU, Y. Activation of persulfate by magnetite: Implications for the degradation of low concentration sulfamethoxazole. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 116, p. 468-476, 2018.

WÜERFEL, U.; THORWART, M.; WEBER, E. R. Quantum Efficiency in Complex Systems, Part II: From Molecular Aggregates to Organic Solar Cells. **Elsevier**, 2011. v. 85, p. 231-260.

XIAO, S. et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review. **Chemical Engineering Journal**. v. 384, 2020.

XU, P. et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 424, p. 1-10, 2012.

XU, X. et al. Magnetic clay as catalyst applied to organics degradation in a combined adsorption and Fenton-like process. **Chemical Engineering Journal**. v. 273, p. 140-149, 2019.

YU, L., CHEN, J., LIANG, Z., XU, W., CHEN, L., & YE, D.. Degradation of phenol using Fe₃O₄-GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. **Separation and Purification Technology**. v. 171, p. 80-87, 2016.

ZHANG, K. et al. Degradation of the earthy and musty odorant 2,4,6-trichloroanisole by persulfate activated with iron of different valences. **Environmental Science and Pollution Research**, v.25, p. 3435-3445, 2018.

ZHANG, S. et al. Water-dispersible and quasi-superparamagnetic magnetite nanoparticles prepared in a weakly basic solution at the low synthetic temperature. **Materials Research Bulletin**, v. 105, p.220-225, 2018.

ZHAO, L. et al. Catalytic activity of different iron oxides: Insight from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, p. 343-351, 2018.

ZHAO, Y. S. et al. Kinetic modeling and efficiency of sulfate radical-based oxidation to remove p-nitroaniline from wastewater by persulfate/Fe₃O₄ nanoparticles process. **Separation and Purification Technology**. v. 142, p. 182-188, 2015.

ZHOU, R. et. al. Glutathione-coated Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced Fenton-like activity at neutral pH for degrading 2,4-dichlorophenol. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, p. 1275-1283, 2018.

ZHOU, Y. et al. Enhanced degradation of Acid Red 73 by using cellulose-based hydrogel coated Fe₃O₄ nanocomposite as a Fenton-like catalyst. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 242-249, 2020.

ZONG, S. et al. Comparative study of atrazine degradation by magnetic clay activated persulfate and H₂O₂. **RSC Advances**, v. 10, p. 11410–11417, 2020.