



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



WANESSA MOURA GALVÃO SOARES

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSIÇÕES BINARIAS DE TiO₂ E FeO_x EMPREGADOS COMO CATALISADORES EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.

Maceió

2013

WANESSA MOURA GALVÃO SOARES

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSIÇÕES BINÁRIAS DE TiO_2 E FeO_x EMPREGADOS COMO CATALISADORES EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Maceió

2013

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

Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

S676p Soares, Wanessa Moura Galvão.
Preparação e caracterização de composições binárias de TiO_2 e FeO_x empregados como catalizadores em processos oxidativos avançados / Wanessa Moura Galvão Soares. – 2013.
73 f. : il.

Orientador: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 69-73.

1. Efluentes – Tratamento. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Catalisadores heterogêneos. 4. Fenton – Reação. I. Título.

CDU: 66.06:628.541

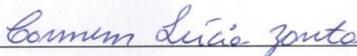
Wanessa Moura Galvão Soares

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSIÇÕES BINARIAS DE
TiO₂ E FeO_x EMPREGADOS COMO CATALISADORES EM PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Alagoas, como requisito para a
obtenção do Título de Mestre em Engenharia
Química

Aprovada em: Maceió, 21 de fevereiro de 2013.

BANCA EXAMINADORA



Prof^ª. Dr^ª. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
(PPGEQ/UFAL - Orientadora)



Prof^ª. Dr^ª. Maritza Montoya Urbina
(PPGEQ/UFAL)



Prof^ª. Dr^ª. Rusiene Monteiro de Almeida
(IQB/UFAL – Membro Externo)

AGRADECIMENTOS

Universidade Federal de Alagoas – (UFAL), ao Programa de Pós – Graduação em Engenharia Química – (PPGEQ), e ao Centro de Tecnologia (CTEC).

Aos meus pais Vanda e Agnaldo pelo amor carinho, paciência, atenção e princípio ensinados.

Ao meu namorado Emerson Lívio pelo amor, carinho e compreensão obrigada.

A minha orientadora Prof^a Dr^a Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta, pelo conhecimento transmitido, pelo carinho e toda a paciência comigo, muitíssimo obrigada, nosso Senhor foi muito bom comigo, mas uma vez obrigada prof^a Carmen.

Aos professores Adriana, Maritza, Rusiene e Wagner por aceitarem participar na banca de qualificação e na defesa, sem vocês, não seria possível.

Aos meus amigos de Pós-Graduação em Engenharia Química: Thay, Monikinha, Mikael, Gustavo e Micaela... (terminamos kkkkk).

Aos meus colegas do Laboratório de Eletroquímica – IQB, pelo conhecimento transmitido de maneira especial: Super (Gleidison), Pequena (Rose), Marcela, Lucio, Leandro, Cachinhos (Jéssica), Jailson, Alex que de maneira direta e indiretamente contribuiu para esse trabalho.....

Aos meus amigos da graduação e agora de Pós - Graduação, Ana Júlia, Andressa, Anny, Angladis, Nereu.

As minhas Amigas Katyelle Ferreira, Lilianne Andrade e Thais Bezerra.

Aos professores, técnicos e corpo administrativo, tanto do IQB como PPGEQ.

Ao órgão financiador CAPES.

Dedicatoria:

Ao meu Senhor meu Deus por iluminar minha caminhada e meus estudos. E a nossa mãezinha do céu pelo amor e carinho...

Aos meus pais Agnaldo e Vanda, pelo amor, carinho e apoio. De maneira especial a minha mãe Vanda que é um exemplo de Mulher...

Ao meu namorado Emerson Lívio, que cada dia aumenta o amor, carinho e admiração que tenho a ele. Que nosso Senhor cada dia mais possa iluminar nossa vida... Amo você amor.

Ao meu irmão Agdo, pelo amor e carinho...

Aos meus abusos Super e Rose que tanto amei e ajudaram muito...

Dedico esse trabalho a todos que diretamente ou indiretamente fizeram parte da minha vida....

Saudades

Jeozadaque Vasconcelo!!!

Tudo que tenho....

Tudo que faço....

*Não são méritos meus e sim graça do meu
Senhor!!!!*

Obriaada !!!

RESUMO

Em função de maior conscientização ambiental, várias metodologias estão sendo estudadas na busca de minimizar o efeito causado pelo descarte inadequado de efluentes. O tratamento desses efluentes constitui um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, as tecnologias de tratamento convencionais não são eficientes para adequá-lo ao descarte. O objetivo do presente trabalho é desenvolver novos catalisadores heterogêneos para a reação de Fenton, imobilizado em uma matriz de TiO_2 , com vistas a aplicação no tratamento de efluentes. Os catalisadores de FeO_x e TiO_2 foram depositados em uma placa de Ti através de decomposição térmica, nas seguintes composições: 100 % FeO_x ; 90 % FeO_x : 10 % TiO_2 ; 70 % FeO_x : 30 % TiO_2 ; 50 % FeO_x : 50 % TiO_2 ; 30 % FeO_x : 70 % TiO_2 ; e 10% FeO_x : 90% TiO_2 . A eficiência dos catalisadores foi testada no tratamento de um efluente sintético contendo o corante amarelo sol, na ausência e na presença de radiação. Na ausência da radiação observou-se uma discreta eficiência da reação de Fenton heterogênea na redução da concentração do corante; já na presença de radiação, observou-se um aumento significativo na velocidade de oxidação do corante, principalmente para os catalisadores com baixa proporção de ferro e para a composição contendo 100% de ferro. A maior eficiência do sistema foto assistido se deve a vários processos ocorrendo simultaneamente: Fotólise - H_2O_2 / UV; Reação de Fenton Heterogêneo - $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$; Reação de Foto-Fenton Heterogêneo - ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) / UV; e Fotocatálise - TiO_2 / UV. Avaliando-se os processos individuais a seguinte sequência de atividade catalítica para a degradação do corante foi observada: $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} \gg \text{TiO}_2\text{-FeO}_x/\text{H}_2\text{O}_2$.

ABSTRACT

Due to increased environmental awareness, several methodologies are being studied in the quest to minimize the effect caused by the improper disposal of effluents. The treatment of these effluents is a major technological challenge, because many times, the conventional treatment technologies are not efficient to tailor it to disposal. The goal of this work is to develop new heterogeneous catalysts for the Fenton reaction, immobilized on a matrix of TiO_2 , with a view to application in wastewater treatment. The catalysts FeO_x and TiO_2 were deposited on a Ti plate through thermal decomposition, the compositions were prepared in the following ratios: 100 % FeO_x ; 90 % FeO_x : 10 % TiO_2 ; 70 % FeO_x : 30 % TiO_2 ; 50 % FeO_x : 50 % TiO_2 ; 30 % FeO_x : 70 % TiO_2 ; e 10% FeO_x : 90% TiO_2 . The efficiency of the catalysts was tested in the treatment of a synthetic wastewater containing the sun yellow dye, in the absence and presence of radiation. In the absence of radiation showed a slight efficiency of the heterogeneous Fenton reaction in the reduction of dye concentration, while in the presence of radiation, there was a significant increase in the rate of oxidation dye, especially for catalysts with a low proportion of iron and the composition containing iron 100%. The greater efficiency of the photo system was associated the many processes occurring simultaneously: Photolysis - H_2O_2 / UV; Heterogeneous Fenton Reaction - $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$; Heterogeneous PhotoFenton Reaction - $(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+})$ / UV; and Photocatalysis - TiO_2 / UV. Evaluating the processes the following sequence of catalytic activity for the degradation of the dye was observed: $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} \gg \text{TiO}_2\text{-FeO}_x/\text{H}_2\text{O}_2$.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Descarte desapropriado de efluentes indústrias em corpos hídricos.	19
Figura 2:	Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorantes.	20
Figura 3:	Estrutura do corante azul Marinho Drimarene X-Gn 150	21
Figura 4:	Exemplo de um corante diazo (I- Corante Vermelho cango).	21
Figura 5:	O ácido sulfônico, alaranjado de metila.	22
Figura 6:	Estrutura Molecular do corante Ácido Violeta.	22
Figura 7:	Corante Vermelho de Ionamina KA.	23
Figura 8:	Exemplo de corante branqueador Fluorescente 32.	23
Figura 9:	Um efluente tratado utilizando o processo Físico-Químico.	24
Figura 10:	Um Efluente tratado a técnica de POA.	25
Figura 11:	Rota dos caminhos para obtenção $\bullet\text{OH}$ nos POAs	27
Figura 12:	Tratamento de um efluente da industria textil, utilizando o processo de fenton homogêneo.	31
Figura 13:	Níveis energéticos e diferentes materiais.	34
Figura 14:	Mecanismo de fotoativação do TiO_2 .	35
Figura 15:	Processo de limpeza dos suportes de titânio.	37
Figura 16:	a) O suporte antes de calcinação; b) 90% Titânio (depois da calcinação); c) 100% Ferro (depois da calcinação).	38
Figura 17:	Estrutura molecular do corante Amarelo Sol.	39
Figura 18:	Esquema de montagem para os ensaios de Foto – Fenton heterogêneo e Fotocatálise.	40
Figura 19:	Espectro UV-VIS dos efluentes estudados Amarelo Sol.	42
Figura 20:	Espectro UV-VIS dos efluentes estudados Amarelo Sol na presença de H_2O_2 100 mg L.	43
Figura 21:	Influência da concentração de Ferro na composição do catalisador, na redução da concentração do corante na ausência de radiação. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 100 \text{ mM}$.	45
Figura 22:	Redução da concentração do efluente na presença de radiação com adição H_2O_2 .	48
Figura 23:	Redução da concentração do efluente na presença de radiação com adição H_2O_2 e efeito sombra formado na superfície da solução.	49
Figura 24:	a) Espectro no UV- Vis contínuo do efluente sintético amarelo sol antes e após o tratamento utilizando o catalisador 100 % ferro sob radiação. b) Redução da absorbância da solução em função do tempo.	50
Figura 25:	a) Espectro no UV- Vis do efluente sintético amarelo sol antes e após o tratamento para todos os catalisadores	51

	sob radiação. b) Redução da absorvância da solução em função do tempo.	
Figura 26:	Eficiência da redução da concentração do corante após 2 horas de reação em função da concentração do catalisador.	52
Figura 27:	Imagem do efluente antes e após o tratamento utilizando o catalisador 100% Ferro com foto radiação.	53
Figura 28:	Redução da absorção da solução com o catalisador 100% Titânio em função do tempo de reação.	54
Figura 29:	Estudo da relação da massa depositada com a eficiência do catalisador 100% Ferro na oxidação do corante.	57
Figura 30:	Micrografia obtidas por MEV dos catalisadores contendo 10% Ferro e 90% Titânio.	59
Figura 31:	Micrografia obtidas por MEV dos catalisadores contendo 30% Ferro e 70% Titânio.	60
Figura 32:	Micrografia obtidas por MEV dos catalisadores contendo 50% Ferro e 50% Titânio.	61
Figura 33:	Micrografia obtidas por MEV dos catalisadores contendo 70% Ferro e 30% Titânio.	62
Figura 34:	Micrografia obtidas por MEV dos catalisadores contendo 90% Ferro e 10% Titânio.	63
Figura 35:	Micrografia obtidas por MEV dos catalisadores 100% Ferro.	64
Figura 36	Microscopia Raman dos catalisadores de Ferro e composição binária de Titânio e Ferro.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Potencial de oxidação eletroquímica para vários oxidantes.	26
Tabela 2:	Tipos de processos oxidativos avançados.	26
Tabela 3:	Vantagens e desvantagens da aplicação do processo Fenton.	32
Tabela 4:	Redução da concentração do corante em reações consecutivas.	46
Tabela 5:	Estudo da massa depositada nos catalisadores 100% Ferro.	57
Tabela 6:	Catalisador 10% Ferro e 90% Titânio.	59
Tabela 7:	Catalisador 30% Ferro e 70% Titânio.	60
Tabela 8:	Catalisador 50% Ferro e 50% Titânio.	61
Tabela 9:	Catalisador 70% Ferro e 30% Titânio.	62
Tabela 10:	Catalisador 90% Ferro e 10% Titânio.	63

LISTA DE ABREVIações.

(•OH) — Radical Hidroxila.

(Philips HPI-N) — Marca da Lâmpada.

O₃ — Ozonização.

Abs — Absorbância.

Azo — Azocorantes.

BC — Banda de Condução.

BV — Banda de Valência.

CO₂ — Dióxido de Carbono.

E° — Potencial de Oxidação.

Fe⁺²/ H₂O₂ — Reação de Fenton.

Fe(OH)_x — Hidróxido de Ferro.

FeSO₄.7H₂O — Sulfato de Ferro.

H₂O₂ — Peróxido de Titânio.

pH — Potencial Hidrogeniônico.

POA — Processos Oxidativo Avançados.

Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄ — Butóxido de Titânio.

TiO₂ — Dióxido de Titânio.

Uv-Vis — Espectrofotômetro.

W — Watts.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.	15
2	OBJETIVOS.	18
2.1	Geral	18
2.2	Específicos.	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	19
3.1	Corantes das Indústrias Têxteis.	19
3.2	Processos Tradicionais de Tratamento de efluente nas indústrias têxtil.	23
3.3	Processos Oxidativos Avançados (POA).	25
3.3.1	Processos Oxidativos Avançados Homogêneos.	28
3.3.1.1	Ozonização e O ₃ / UV.	28
3.3.1.2	Peróxido de Hidrogênio com radiação Ultravioleta (H ₂ O ₂ / UV).	29
3.3.1.3	Reações de Fenton (Fe ⁺² / H ₂ O ₂).	29
3.3.1.4	Foto-Fenton.	32
3.3.2	Processos Oxidativos Avançados Heterogêneo.	33
3.3.2.1	Fenton Heterogênea.	33
3.3.2.2	Fotocatálise Heterogênea.	33
4	METODOLOGIA.	37
4.1	Tratamento dos suportes onde serão montados os catalisadores.	37
4.2	Preparação das soluções percussoras dos catalisadores.	38
4.3	Montagens dos catalisadores.	38
4.4	Preparação do Efluente.	38
4.5	Metodologia empregada no tratamento do efluente.	39
4.6	Avaliação da eficiência dos catalisadores no tratamento do efluente utilizando a técnica de espectroscopia UV-Vis	40
4.7	Caracterização Físico-Química das propriedades superficiais	40

	dos óxidos binário contendo FeOx e TiO₂.	
4.7.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	41
4.7.2	Análise de EDX.	41
4.7.3	Análise de Raman.	41
5	RESULTADO E DISCUSSÃO	42
5.1	Caracterização do efluente por espectroscopia UV-Vis.	42
5.2	Avaliação da eficiência dos catalisadores.	44
5.2.1	Fenton – Heterogêneo.	44
5.3	Fotólise.	47
5.4	Foto-Fenton Heterogêneo.	50
5.5	Fotocatálise.	54
5.6	Avaliação da composição dos precursores.	55
5.7	Avaliação da influência da massa de óxido depositada.	55
5.8	Caracterização Físico-Química das propriedades superficiais dos óxidos binário contendo FeOx e TiO₂.	58
5.8.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDX dos catalisadores.	58
5.8.2	Microscopia Raman.	65
6	CONCLUSÃO.	67
7	FUTUROS ESTUDOS	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	69

1 INTRODUÇÃO

Para atender o mercado cada vez mais exigente, as indústrias químicas investem no desenvolvimento de corantes, para tornar o produto mais atraente para o consumidor. Os corantes estão presentes em diversas produções: como em tintas, vernizes, embalagens, no couro, na produção têxtil, na indústria alimentícia e outras. Há uma grande preocupação com o descarte de resíduos dos corantes, principalmente em relação ao fato de que alguns corantes complexos de difícil degradação são passíveis de biotransformações no ambiente, gerando produtos de elevado poder carcinogênico e mutagênico (GUARATINI et al., 2002).

Atualmente há cerca de 100 mil corantes disponíveis no mercado e anualmente dezenas de novos corantes são colocados no mercado. No processo de tingimento, calcula-se que entre 10 % a 20 % dos corantes utilizados na indústria têxtil são descartados em efluentes (SOARES, 2000). A contaminação dos corpos hídricos com esses produtos provoca, não só poluição visual, como também altera os ciclos biológicos, afetando principalmente os processos de fotossíntese da flora aquática. Devido às implicações ambientais, novas tecnologias são investigadas na busca de degradação ou imobilização dos compostos nos efluentes (SOUZA et al., 2009).

Os processos comumente utilizados para a remediação dos efluentes contendo corantes são: os físico-químicos, os biológicos ou os Processos Oxidativos Avançados (POA). Os processos físico-químicos, por serem técnicas não destrutivas, onde ocorre apenas a transferência de fase do poluente, requerem tratamentos secundários para a degradação/combustão do resíduo; já os processos biológicos demandam grande área de instalação e considerável tempo de reação. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) baseiam-se na geração de espécies altamente oxidantes, como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que devido ao seu alto potencial de oxidação ($E^\circ = +2,80 \text{ V}$) são capazes de desencadear uma série de reações que podem levar a uma possível degradação total da matéria orgânica. Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo agentes oxidantes, como ozônio e peróxido de hidrogênio, ou semicondutores, como dióxido

de titânio, através de processos que podem ser catalisados pela ação da radiação de luz.

Entre os POA, a reação de Fenton é uma das mais promissoras em razão de seu alto poder de oxidação, baixo custo e facilidade de operação e manutenção (WALLING, 1975). A reação de Fenton clássica envolve a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelo íon ferroso. O maior inconveniente envolve as diferentes formas de complexos de ferro que se formam com a variação do pH. O pH ótimo para a reação de Fenton homogênea situa-se em 2,8-3,0. Acima desse pH tem-se a formação de espécies insolúveis de Fe(OH)_x que precipitam, removendo o Fe^{2+} livre da solução. A principal limitação da aplicação da reação de Fenton para o tratamento de um grande volume de efluente está na geração de uma grande quantidade de lama (precipitado de Fe(OH)_x), formada no final de reação e que requer uma disposição final adequada, criando-se outro problema ambiental.

Na reação de Fenton heterogênea que consiste na reação do peróxido de hidrogênio com um catalisador sólido contendo ferro, a formação de resíduo final não ocorre. Além da possível eliminação da formação de precipitado, uma vez que catalisador se encontra imobilizado, é possível trabalhar numa faixa mais ampla de pH.

Na literatura, existem vários estudos envolvendo a investigação de diferentes compostos sólidos de ferro para substituir o Fe^{2+} solúvel da reação de Fenton heterogênea. Alguns dos compostos investigados são goethita, hematita, magnetita, minerais de argila, hidróxido de ferro e ferro incorporado em sílica e alumina (FENG et al., 2003). No entanto, esses veículos de ferro apresentaram baixa atividade ou forte lixiviação do ferro, devido ao baixo pH envolvido nos processos (CHOU et al., 2001).

A possibilidade de associar à reação de Fenton a propriedade fotocatalítica do TiO_2 , torna o processo ainda mais promissor. Através do processo UV/ TiO_2 /Fenton, o radical hidroxila poderá ser gerado através de outras reações, o que faz aumentar a eficiência da degradação do poluente (HARIR et al., 2008).

No presente estudo foi investigada a atividade catalítica da matriz Ti/TiO₂+FeO_x na presença de H₂O₂, assistida ou não por radiação, no tratamento de um efluente modelo contendo o corante amarelo sol.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

- Desenvolver metodologia de preparação de compostos binários a base de TiO_2 / FeO_x para serem utilizados como catalisadores nos Processos Oxidativos Avançados (POA).

2.1.2 Objetivo específico

- Desenvolver catalisadores de Fe(OH)_x imobilizado numa matriz de TiO_2 para serem empregados na reação de Fenton heterogêneo para tratamento de efluentes.
- Desenvolver catalisadores de Fe(OH)_x e TiO_2 , imobilizado em um substrato sólido para serem empregados no processo de Fotocatálise heterogêneo para degradação de um corante da indústria têxtil, Amarelo Sol.
- Desenvolver novos catalisadores heterogêneos para a reação de Fenton imobilizado numa matriz de TiO_2 com propriedades fotocatalítica (foto-Fenton), visando a aplicação no tratamento de efluentes.
- Sintetizar catalisadores, que possuam propriedades catalíticas e fotocatalíticas para serem utilizado no processo Foto-Fenton, utilizando irradiação artificial.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes das indústrias têxteis

O tratamento de efluentes contendo corantes na indústria têxtil traz uma grande preocupação, devido aos possíveis problemas de toxicidade e impactos visíveis em corpos hídricos. Com a extensiva utilização de corantes reativos, ocorre contaminação de grande número de efluentes (Figura 1). A remoção desses corantes é o maior problema atual, pois o mesmo impede a passagem da radiação solar afetando os seres vivos, que habitam o ecossistema aquático (MITTER, 2011).

Figura 1 - Descarte desapropriado de efluentes indústrias em corpos hídricos.



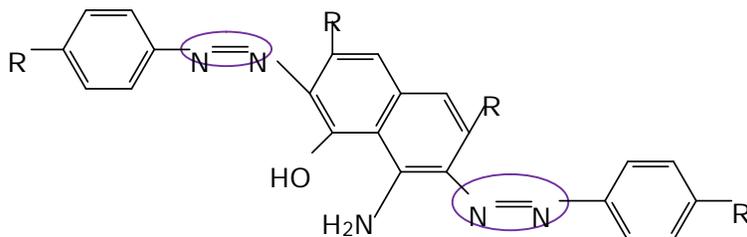
Fonte: Dölher 2012.

Mesmo os corantes em pequenas concentrações, causam impactos negativos sobre os corpos hídricos, caso sejam lançados sem nenhuma forma de tratamento.

Os corantes utilizados para tingimento apresentam dois grupos específicos: o grupo cromóforo e o grupo responsável pela fixação na fibra. O grupo cromóforo se caracteriza por apresentar um ou mais grupos azo ($-N=N-$), ligados a sistemas aromáticos, conforme ilustrado na Figura 2. O grupo cromóforo mais representativo são os da família dos azocorantes, que representam cerca de 60% dos corantes

atualmente utilizados no mundo (KUNZ e ZAMORA, 2002). Outra molécula ligada ao grupo cromóforo é responsável pela fixação do corante à fibra (KUNZ, et al, 2002).

Figura 2 - Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.



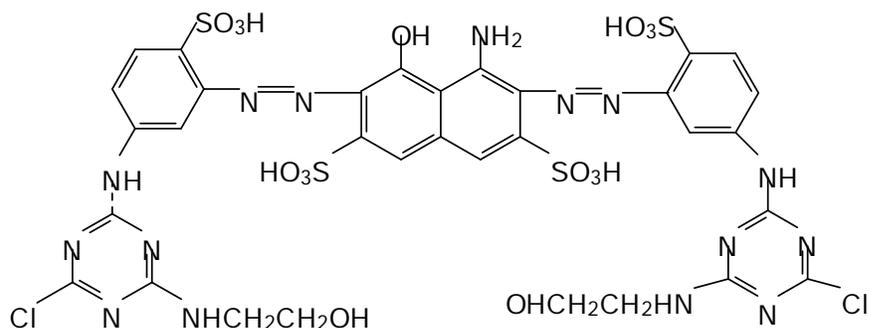
Fonte: KUNZ, 2002

Os corantes podem ser classificados de acordo com as propriedades físicas ou químicas, sendo subdividido nos seguintes grupos abaixo (GUARATINI, et al, 2000):

- Corantes reativos.
- Corantes diretos.
- Corantes azoicos.
- Corantes ácidos.
- Corantes dispersivos.
- Corantes branqueadores.

- i. **Corantes reativos:** São corantes capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxila. Os principais corantes reativos são os que contêm a função azo (Figura 3). Esses corantes apresentam como característica: uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante (ARAUJO et al, 2006).

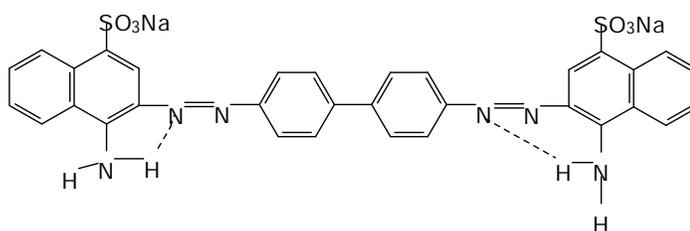
Figura 3 - Estrutura do corante Azul Marinho Drimarene X-GN 150.



Fonte: ARAUJO, 2006.

- ii. **Corantes diretos:** Este grupo de corante caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo ilustrado na Figura 4.

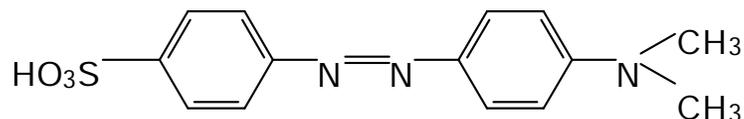
Figura 4 - Exemplo de um corante diazo (I- Corante Vermelho cango)



Fonte: Guaratini, 2000.

- iii. **Corantes azoicos:** Azocorantes são compostos aromáticos com um ou mais grupos azo (-N=N-). São os maiores e a mais importante classe de corantes sintéticos usados em aplicações industriais. Corantes azo contendo dois grupos azo são chamados de compostos *disazo*, e aqueles contendo três grupos azo são conhecidos como *trisazo*. Existem milhares de corantes azo, que podem possuir um ou mais grupamentos azo. Um exemplo clássico de corantes azo, largamente utilizado em química como indicador de pH, é o alaranjado de metila:

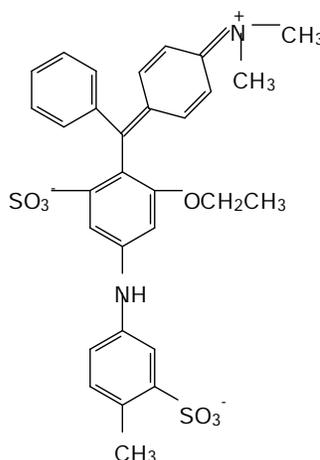
Figura 5 - O ácido sulfônico, alaranjado de metila.



Fonte: Guaratini, 2000.

- iv. **Corantes ácidos:** O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos (Figura 6). Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água. No processo de tintura, o corante se liga à fibra através de uma troca iônica.

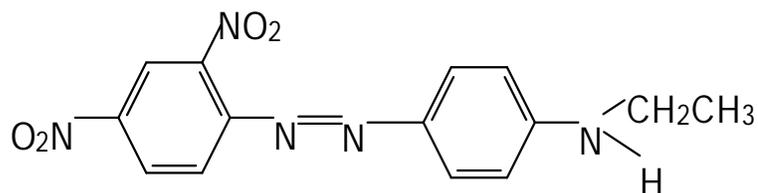
Figura 6 - Estrutura Molecular do corante ácido Violeta.



Fonte: Guaratini, 2000.

- v. **Corantes Dispersivos:** Constitui uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa, esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, poliéster e poliácridonitrila.

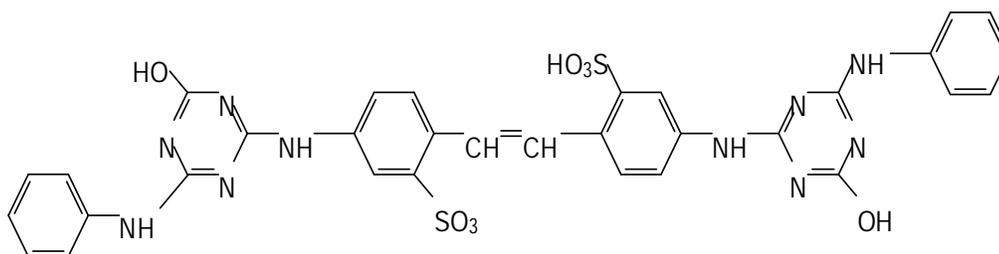
Figura 7- Corante Vermelho de Ionamina KA.



Fonte: Guaratini, 2000.

- vi. **Corantes Branqueadores:** Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos (Figura 8) que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta. Esse corante é utilizado no branqueamento de algodão, poliamida, lã e papel.

Figura 8 - Exemplo de corante branqueador Fluorescente 32.



Fonte: Guaratini, 2000.

3.2 Processos tradicionais de tratamento de efluente nas indústrias têxtil.

Os processos comumente utilizados para a remediação dos efluentes advindos da indústria têxtil são os processos físico-químicos, biológicos ou oxidativos.

Físico-químico: Os principais métodos utilizados para o tratamento de efluentes da indústria têxtil são baseados em: Coagulação, Floculação e Decantação (Figura 9). Essas metodologias que apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado e em suspensão coloidal. A remoção de cor, entretanto, não atinge níveis consideráveis. Esse tratamento consiste na remoção de sólidos em suspensão através da adição de produtos químicos, formando compostos insolúveis

e, conseqüentemente, passíveis de serem removido por processos físicos de separação do efluente (FREIRE et al., 2000).

Figura 9 - Um efluente tratado utilizando o processo Físico – Químico.



Fonte: Coniex, 2013.

No processo Físico-Químico necessitamos das seguintes etapas:

- Recolha Efluente
- Neutralização
- Coagulação
- Decantação.
- Floculação.
- Filtração
- Recolha de água tratada.

Biológicos: São os mais utilizados em função, especialmente, do custo mais acessível e da facilidade de implantação. Em indústrias têxteis de médio e grande porte, esse processo é baseado em um sistema físico-químico, seguido de um tratamento biológico por lodo ativado. Esse tipo de sistema apresenta eficiência alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corante. Entretanto, o mesmo gera um acúmulo de lodo (KAMMRADT, 2004).

Processos Oxidativos Avançados: São os mais usados para a descoloração por via química, principalmente devido a sua simplicidade de aplicação. Os principais agentes oxidantes são o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio.

Figura 10 - Um Efluente tratado a técnica de POA.



Fonte: Adaptado Coniex, 2013.

3.3 Processos Oxidativos Avançado (POA)

Essa tecnologia é considerada limpa e bastante eficiente, pois não existe formação de subprodutos sólidos e nem transferência de fases. Os POA são baseados na geração de radicais fortemente oxidativos, principalmente o radical hidroxila (OH^\bullet), que destrói inúmeros compostos de maneira rápida e não-seletiva. Nos POA, são utilizados como agente oxidante: O_3 , H_2O_2 ou O_2 (DEZOTTI, 2003).

O radical hidroxila possui um potencial de oxidação inferior apenas ao flúor (Tabela 1) que, apesar de possuir o potencial oxidativo mais elevado em relação aos demais agentes oxidantes, possui uma toxicidade bastante elevada, logo, não pode ser utilizado como agente oxidante para o tratamento de efluentes (DANTAS, 2005). O radical hidroxila destaca-se dentre os demais por possibilitar um tratamento eficiente na destruição e não apresentar toxicidade durante o processo oxidativo (HASSEMER, 2006).

Tabela 1- Potencial de oxidação eletroquímica para vários oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,00
Radical Hidroxil HO[•]	2,80
Oxigênio Atômico, O (¹D)	2,42
Ozônio, O₃	2,07
Peróxido de Hidrogênio H₂O₂	1,78
Íon Permanganato	1,67
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio Molecular, O₂	1,23

Fonte: Adaptado Dantas, 2005.

Os POA podem ser divididos em processos homogêneos e heterogêneos e processos com e sem radiação (Tabela 2).

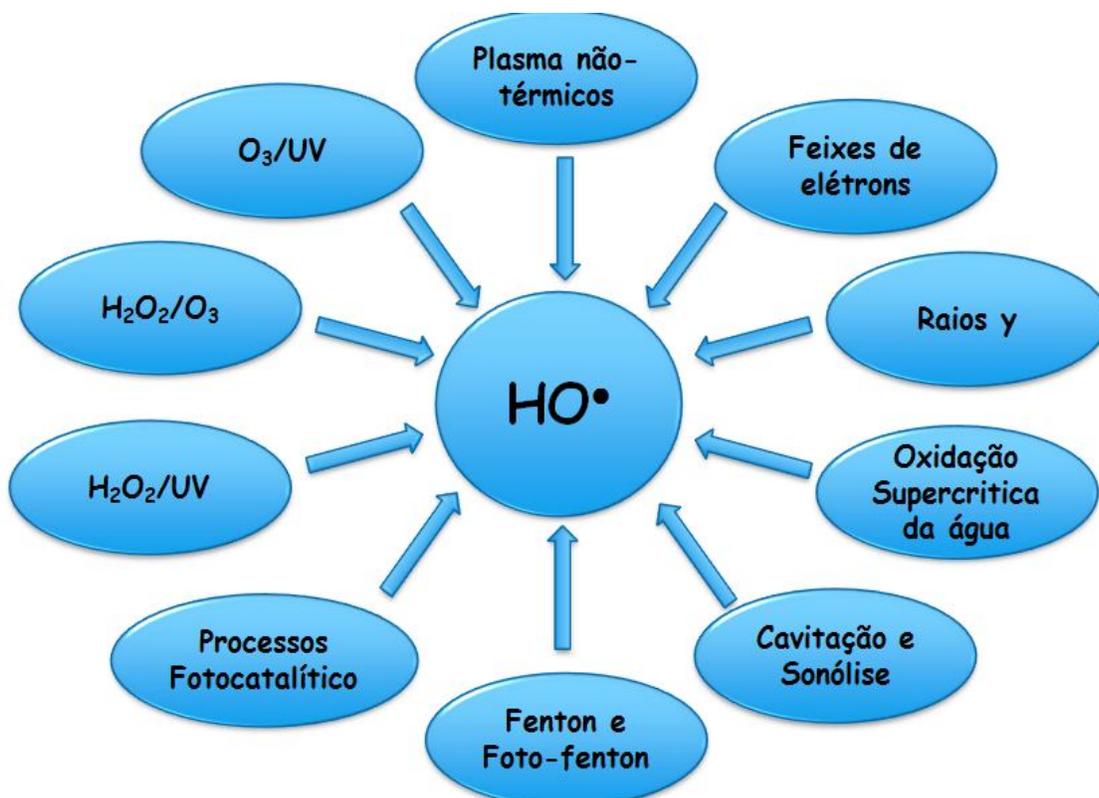
Tabela 2 - Tipos de processos oxidativos avançados.

Sistema	Com radiação	Sem radiação
Homogêneos	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	Fe(II)/ H ₂ O ₂
	Fe(II)/H ₂ O ₂	
Heterogêneos	Catalisador sólido/ UV	Catalisador sólido/ H ₂ O ₂
	Catalisador sólido/ H ₂ O ₂ /UV	

Fonte: Adaptado Dantas, 2005.

A geração dos radicais HO[•] pode ser realizada por vários caminhos mostrado a seguir. A eficiência de um processo oxidativo avançado está ligada à geração de radicais hidroxil; entretanto, por serem extremamente reativos, estes radicais são também bastante instáveis (Esplugas et al., 2002).

Figura 11 - Rota dos caminhos para obtenção •OH nos POAs.



Fonte: MOTTA SOBRINHO, 2011.

Os POA apresentam uma série de vantagens:

- ✚ Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- ✚ Podem ser usados combinados com outros processos (pré e pós tratamento);
- ✚ Tem forte poder oxidante, com rápida cinética de reação;
- ✚ São capazes de mineralizar os contaminantes e não formar subprodutos, se quantidades adequadas de oxidante forem utilizadas;
- ✚ Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- ✚ Possibilitam tratamento *in situ*.

3.3.1 Processos Oxidativos Avançados Homogêneos

Os POA homogêneos consistem em sistemas onde o catalisador se encontra na mesma fase do efluente. A degradação do poluente orgânico pode ser efetuada segundo os métodos distintos:

3.3.1.1 Ozonização e O₃/UV.

O ozônio foi descoberto em 1840 por Schobein durante experimentos de descargas elétricas e os primeiros experimentos usando ozônio como germicida foram realizados em 1886 por Meritens na França. A partir de então, é aplicado amplamente no tratamento de águas e efluentes, que devido ao seu elevado potencial de oxidação de 2,07 V, é capaz de degradar hidrocarbonetos, fenóis, pesticidas e outros efluentes. A maior vantagem da ozonização é que o ozônio pode ser aplicado em estado gasoso. Uma das desvantagens da oxidação com ozônio é que este não pode ser armazenado e deve ser produzido do ar seco isento de pó ou de oxigênio puro. As equações (1 e 2) mostram a formação do ozônio



O ozônio pode reagir com a matéria orgânica por dois caminhos: diretamente quando o mesmo reage diretamente com a matéria orgânica, ou indiretamente quando há a formação de radicais hidroxila pela decomposição da substância em meio aquoso (POA), conforme ilustrado nas equações 3 e 4 (GUIMARÃES, et al, 2010).



3.1.2 Peróxido de Hidrogênio com radiação Ultravioleta (H₂O₂ / UV)

Um dos POA mais antigos é o que utiliza a combinação de peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta, o mesmo tem sido utilizado com êxito na remoção de efluentes industriais. A radiação ultravioleta pode decompor a matéria orgânica através da quebra de ligações, gerando radicais livres, porém essa decomposição ocorre com velocidades baixas. O H₂O₂ é um oxidante muito eficiente e em solução se decompõe formando dois radicais HO•, quando utilizado junto à radiação ultravioleta, equação 5 (TAMBOSI, 2005).



O H₂O₂ pode ser empregado tanto na forma isolada quanto na forma combinada com um agente catalítico. A escolha da metodologia depende da necessidade e o mesmo apresenta uma vasta aplicação devido a sua alta seletividade.

Peróxido de hidrogênio não é considerado um explosivo, entretanto, quando misturado com substâncias orgânicas a determinadas concentrações, pode resultar em um componente explosivo bastante perigoso. O peróxido apresenta as seguintes características: é transparente, semelhante à água; não é inflamável e é miscível em meio aquoso em todas as suas proporções. A utilização de máscara, óculos e roupas apropriadas deve ser sempre empregada. Seus vapores podem causar irritações nas vias respiratórias, o contato com a pele pode gerar irritações e branqueamentos e dependendo da sua concentração pode causar queimaduras sérias na pele (Mattos et al, 2003).

3.3.1.3 Reações de Fenton (Fe⁺² / H₂O₂)

As Reações de Fenton foram descobertas em 1894 por H. J. H. Fenton ao observar que a oxidação do ácido tartárico pelo peróxido de hidrogênio era catalisada na presença de íons ferro. Na reação de Fenton, o radical hidroxila (HO•)

é gerado a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio catalisado por íons de Fe^{+2} , conforme mostrado na Equação 6.



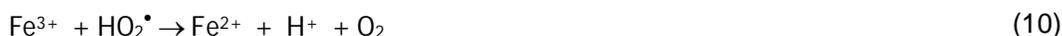
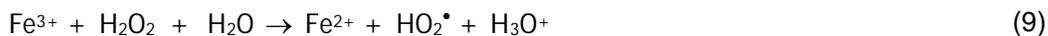
Entre os POA as reações de Fenton são as mais promissoras, devido a seu alto poder de oxidação e elevada velocidade de reação, além de se tratar de um processo relativamente barato e de fácil operação e manutenção, sendo um método alternativo para o tratamento de efluentes.

Uma vez gerado o radical hidroxila, duas reações podem ocorrer: a degradação da molécula orgânica (Eq. 7) ou a formação do íon férrico pela oxidação do Fe^{+2} , conforme mostrado na equação 8 (DEZZOTTI, 2003).

(7)

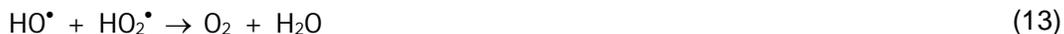


Os íons férricos (Fe^{+3}) também podem reagir com H_2O_2 em uma reação denominada Fenton-modificada, regenerando íons ferrosos (Fe^{+2}) (Eq. 9 e 10), e assim completando o ciclo do processo Fenton (Pérez et al., 2002).



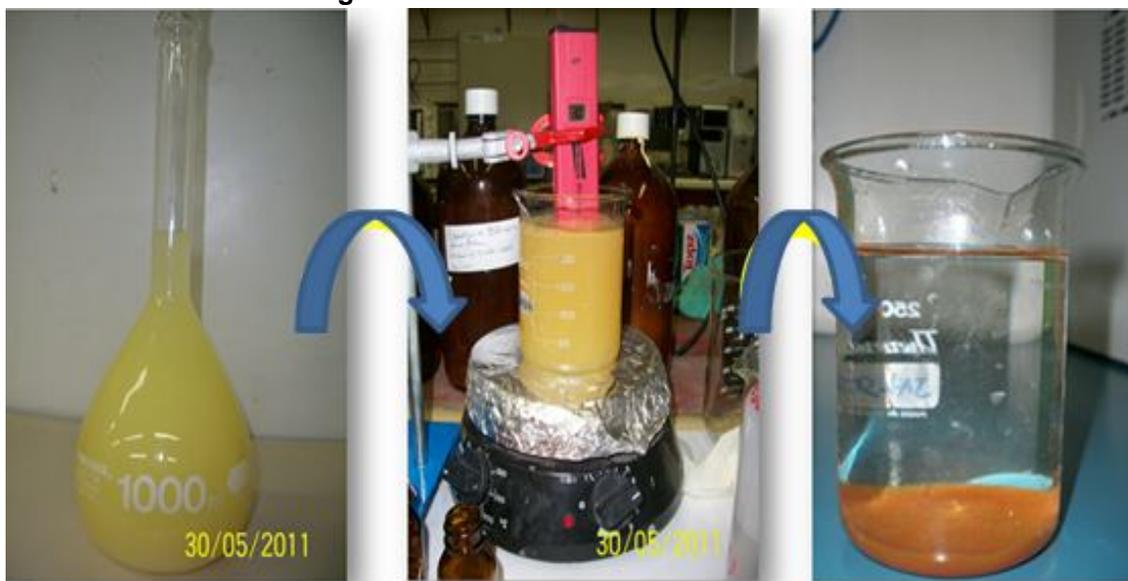
O peróxido de hidrogênio também pode reagir com o HO^\bullet , atuando tanto como um iniciador como também um sequestrador do radical hidroxila (Eq. 11). outras reações paralelas podem ocorrer abstraindo a radical hidroxila do meio (Eq. 12 e 13)





O processo de Fenton homogêneo utiliza uma metodologia simples e convencional e opera nas condições de temperatura e pressão ambiente. O maior inconveniente são as diferentes formas de complexo de ferro que se formam com variação de pH. O pH ótimo para a reação de Fenton homogênea é entre 2,8-3,0. Acima desse valor de pH tem-se a formação de espécies insolúveis de $\text{Fe}(\text{OH})_x$ que precipitam, removendo o Fe^{2+} livre da solução. A principal limitação de uma aplicação mais ampla das reações de Fenton é a geração de uma grande quantidade de lama (precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_x$) formada no final de reação, a Figura 12 ilustra o tratamento utilizando a reação de Fenton homogênea, a formação do precipitado, após o tratamento do efluente.

Figura 12 - Tratamento de um efluente da indústria têxtil, utilizando o processo de Fenton homogêneo.



Fonte: Autora 2012.

A Tabela 3 apresenta algumas vantagens e desvantagens da aplicação do processo Fenton.

Tabela 3 - Vantagens e desvantagens da aplicação do processo Fenton.

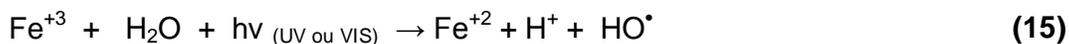
Vantagens	Desvantagens
Reagentes atóxicos, simples e de fácil transporte.	Necessidade de acidificação do efluente antes do tratamento.
Sistemas homogêneos e fácil integração a outros processos.	Adição de íons Fe^{2+} ao efluente e sua posterior remoção.
Fácil biodegradação de compostos oxigenados de baixo peso molecular.	Processo interrompido após a total oxidação dos íons Fe^{2+}
Não necessita irradiação	

Fonte: Adaptado de Souza (2004), Hassemer (2006), Sottoriva (2006)

Por outro lado, nos processos Fenton heterogêneos, além de se eliminar a formação do precipitado uma vez que catalisador se encontra imobilizado, é possível trabalhar numa faixa mais ampla de pH.

3.3.1.4 Foto-Fenton

O processo Fenton associado a irradiação é denominado sistema Foto – Fenton (Eq. 14) e apresenta alta eficiência na remoção de compostos orgânicos (XU, 2007). É importante salientar que o sistema Foto-Fenton apresenta uma eficiência superior a 90% de diversos compostos orgânicos em intervalos de tempo bem menores, quando comparados aos demais processos oxidativos.



No processo foto-Fenton, as espécies de Fe^{+2} regeneram-se fechando o ciclo catalítico com a produção de dois radicais hidroxila para cada mol de H_2O_2 decomposto inicialmente. A reação de fotorredução dos íons férricos é menos

favorecida do que a redução de Fenton. Tanto no processo Fenton quando no processo Foto-Fenton, aumentando-se a concentração de ferro, a taxa de remoção do substrato aumenta (BORBA 2010).

3.3.2 Processos Oxidativos Avançados Heterogêneo

3.3.2.1 Fenton Heterogênea

Existe a limitação do Processo Fenton homogêneo em relação ao pH, uma alternativa para suprir esta desvantagem é o processo Fenton Heterogêneo. O mesmo consiste em depositar oxido de ferro em uma superfície sólida, a fim de eliminar a etapa de coagulação formação da lama, diminuindo a dependência do pH, presente no Fenton homogêneo. Possuir a vantagem de não requerer controle rígido de pH, pois o ferro encontra-se ancorado no catalisador.

A goetita, magnetita e hematita são os materiais mais utilizados como catalisadores heterogêneos nesse processo. Goetita e hematita são os óxidos de ferro de maior estabilidade termodinâmica (MACHADO 2007).

O processo Fenton Heterogêneo ainda não foi suficientemente estudado e os mecanismos de reação ainda geram muita discussão entre os pesquisadores da área.

Entretanto, há a necessidade de mais estudos para avaliar tal técnica e entender mecanismos de reação, ainda vagos, e que causam controvérsias na literatura (HSUEH et al., 2006).

3.3.2.2 Fotocatálise Heterogênea

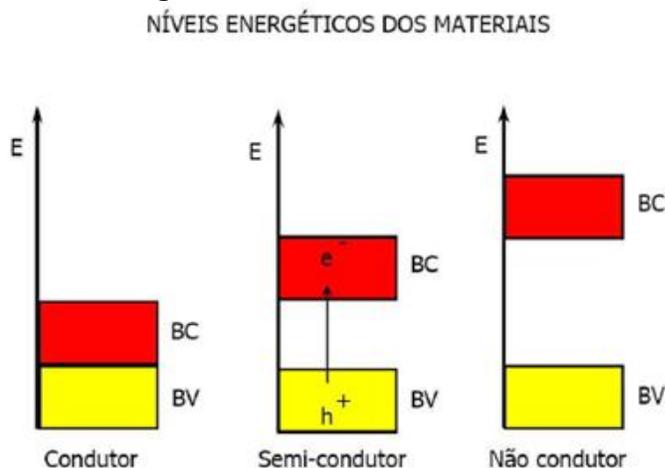
Dentre os POA heterogêneo a fotocatálise se destaca, devido às reações oxirredução na superfície de semicondutores, tais como: TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 e FeO_3 . Entre os semicondutores, o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais amplamente estudado devido principalmente à sua ausência de toxicidade,

possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (MONTAGNER et al., 2005). Estas propriedades do titânio já são estudadas desde a década de 70 por Fujishima e Honda em que relataram a decomposição fotocatalítica da água em eletrodos de TiO_2 . Esta descoberta marcou o início de uma nova era na fotocatalise heterogênea e a partir de então, pesquisadores das áreas de química, física e físico-química têm se empenhado em entender os processos fundamentais da fotocatalise, a fim de aumentar a eficiência catalítica, principalmente do TiO_2 (Dezotti, 2003).

O TiO_2 existem em três formas alotrópicas, Anatase, Rutilo e Brookite, sendo as 2 primeiras as mais comuns. A forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos sendo que a razão ainda não é totalmente esclarecida. Entre os diferentes fabricantes, o TiO_2 fabricado pela Degussa, TiO_2 P25 (80% anatase), é o mais comumente utilizado devido à sua alta fotoatividade (Silva et al 2010).

O dióxido de titânio pode ser utilizado devido à sua estrutura eletrônica, a qual é caracterizada por ter a banda de valência (BV) ocupada, a banda de condução (BC) vazia sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. A Figura 13 representa os níveis de energéticos dos materiais (PADOVAN, 2010), onde observa-se a diferença do potencial dos bandgap dos materiais condutores, semi-condutores e não condutores.

Figura 13 - Níveis energéticos dos materiais.

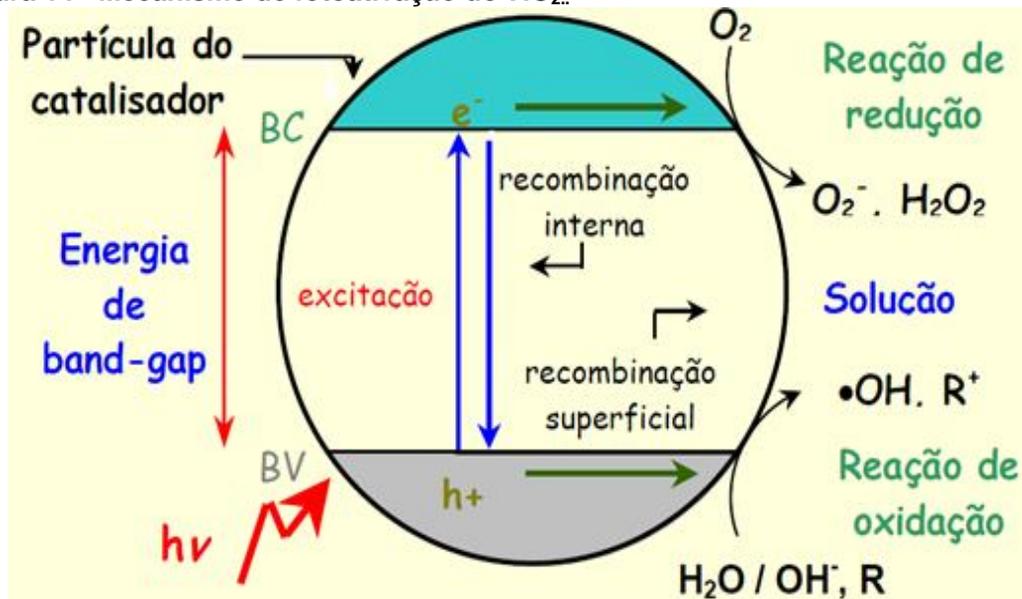


Fonte: TEIXEIRA, 2004.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial (MACHADO 2007). O mecanismo geral do dióxido de titânio é simples: o TiO_2 absorve energia do fóton, e

o elétron sob efeito da irradiação é promovido da banda de valência (BV) para banda de condução (BC) formando sítios de oxidação e redução que catalisam reações químicas, oxidando compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , conforme mostrado na Figura 14 (FERREIRA, 2005).

Figura 14 - Mecanismo de fotoativação do TiO_2 .



Fonte: Adaptado Dantas 2003

As lacunas foto geradas têm potenciais positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V. Este potencial é suficiente para gerar o radical hidroxila, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Eq. 17-20), os quais podem oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual, resulta na liberação de calor, como pode ser mostrado na equação (20) (TAMBOSI, 2005)



Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($O_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , etc.) formadas pela captura de elétrons foto gerados (Eq. 21 e 22) (Nogueira et al., 1998).



Os estudos da fotocatalise têm causado um grande impacto na área de tratamento de efluentes estimulando a construção e mudando os formatos de novas fontes de luz, de reatores fotoquímicos, novos fotocatalisadores e suportes para estes fotocatalisadores.

Recentemente, o uso de óxidos e hidróxidos de Fe^{3+} ($\alpha-Fe_2O_3$, $\alpha FeOOH$) como catalisadores heterogêneos para a oxidação de poluentes orgânicos através de diferentes oxidantes tem atraído um grande interesse em pesquisadores (DE LA PLATA et al., 2010).

Apesar do óxido de ferro apresentar uma atividade fotocatalítica menor que TiO_2 (Kormann et al., 1989), o fato de existir em grande quantidade no meio ambiente, maior estabilidade termodinâmica e de existirem poucos estudos na literatura sobre o seu uso como fotocatalisador suportado, tem motivado diversos pesquisadores. A grande dificuldade encontrada tem sido a obtenção de catalisadores estáveis, uma vez que o ferro pode ser facilmente solubilizado ou lixiviado para a fase fluida, fazendo com que o catalisador perca sua atividade (Tambosi, 2005).

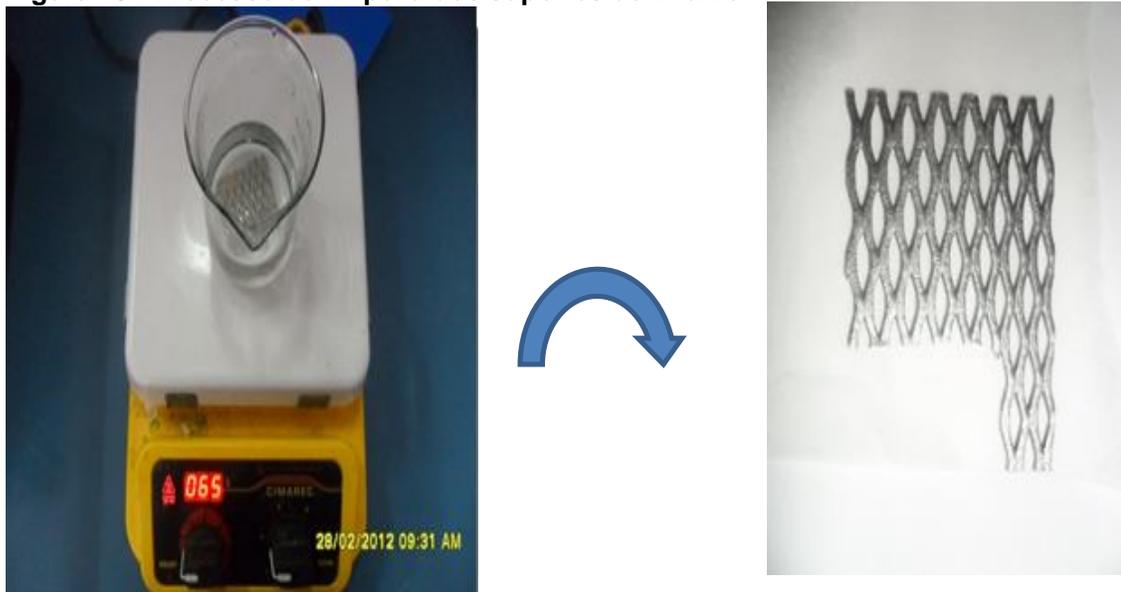
Neste estudo pretende-se desenvolver catalisadores a base de TiO_2 e FeO_x , onde o TiO_2 foi empregado devido a sua propriedade fotocatalíticas e para promover estabilidade do material suportado.

4 METODOLOGIA

4.1 Tratamento dos suportes onde serão montados os catalisadores

O substrato (Ti) recebeu um pré- tratamento antes da aplicação do filme. Esse tratamento é fundamental, pois além de remover a camada de TiO_2 formada devido o contato do Ti com o ar, torna a superfície do substrato mais rugosa facilitando a aderência do filme. Os suportes foram preparados a partir de placas de Ti expandindo ($4 \times 4 \text{ cm}^2$) previamente lixada e tratada em solução de Ácido Oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à 10% em aquecimento por 30 min a temperatura de 60°C (Figura 15). Em seguida, as placas foram lavada com água deionizada, secas com ar quente e imediatamente foram revestidas com as soluções percussoras de Sulfato de Ferro, Butóxido de Titânio e Isopropóxido de Titânio.

Figura 15 - Processo de limpeza dos suportes de Titânio.



Fonte: Autora, 2012.

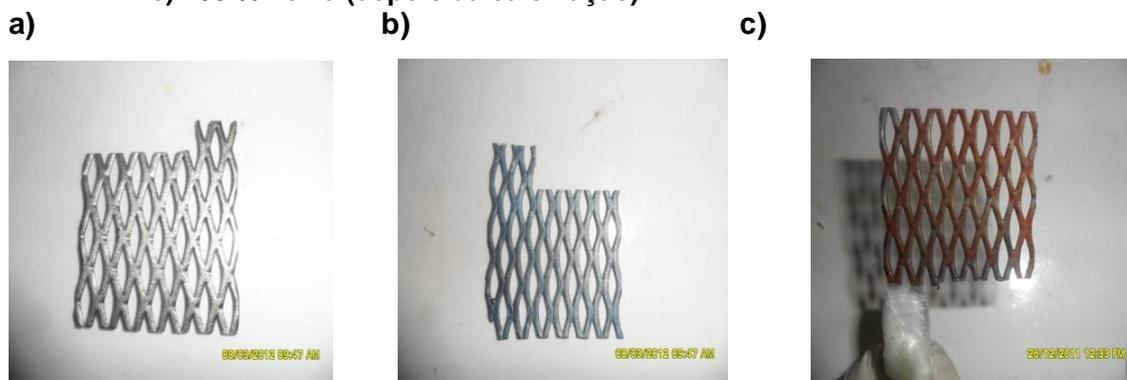
4.2 Preparação das soluções precursor dos catalisadores

Foram preparadas soluções padrões de Sulfato de Ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Isopropóxido de Titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) e Butóxido de Titânio ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$) à concentração de 0,1 mol/L. Partindo dessas soluções, foram preparadas misturas das soluções precursoras contendo 100% Ferro, 100% Titânio, 90% Ferro, 70% Ferro, 50% Ferro, 30% Ferro e 10% Ferro.

4.3 Montagens dos catalisadores

As misturas das soluções precursoras foram depositadas na superfície dos suportes de titânio através de pincelamento, e calcinadas em uma mufla a temperatura de 450 °C por 2 h, levando a decomposição dos sais e a formação dos óxidos catalisadores. A Figura 16 mostra o suporte antes e depois da deposição dos catalisadores.

Figura 16 - a) O suporte antes da calcinação; b) 90 % Titânio (depois da calcinação); c) 100 % Ferro (depois da calcinação).

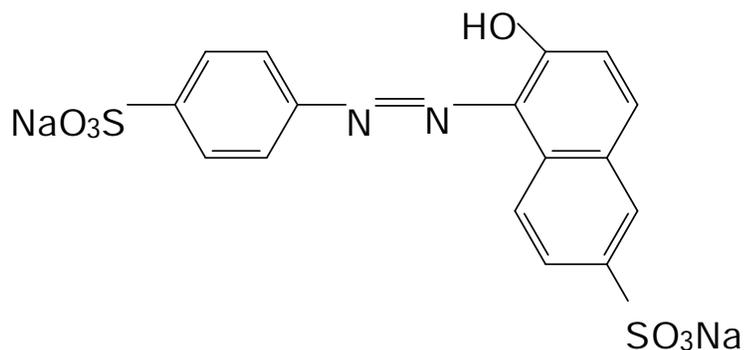


Fonte: Autora, 2012.

4.4 Preparação do Efluente.

Neste estudo foram empregada solução do efluente sintético contendo o corante o Amarelo Sol ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2$), utilizou-se uma massa de 0,025g do corante diluído em 250 ml de água destilada. O corante amarelo sol é um corante reativo da família azo intensamente usado pela indústria têxtil e alimentícia, e foi utilizado neste trabalho sem nenhum tratamento prévio. A Figura 17 representa a estrutura química do corante.

Figura 17 - Estrutura molecular do corante Amarelo Sol.



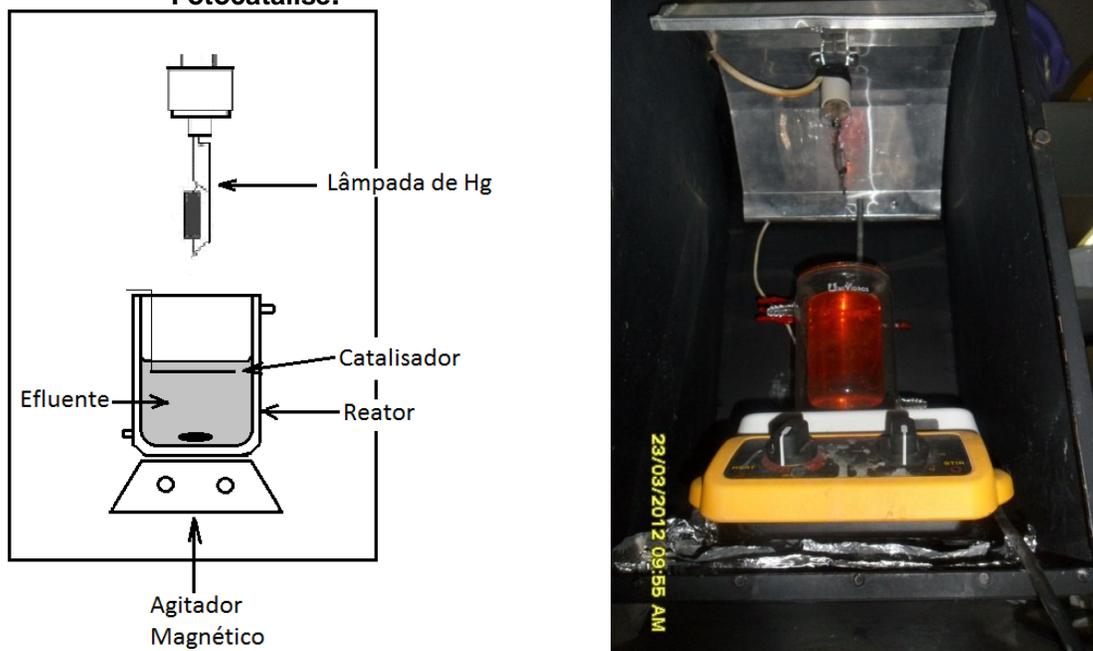
Fonte: ARAUJO, 2006.

4.5 Metodologia empregada no tratamento do efluente

No presente estudo utilizou-se um reator com capacidade de 450 mL em que o efluente sintético foi colocado em contato com o catalisador conforme é representado na Figura 18. Depois da adição de peróxido de hidrogênio para obter a concentração de 100 mmol L^{-1} , a reação foi conduzida por 2 h, sob agitação magnética e banho termostático.

Nos processos Foto-Fenton Heterogêneo e Fotocatálise, utilizou-se uma câmara de irradiação conforme mostrado na Figura 18. A lâmpada de vapor de mercúrio comercial de 80 W (Philips HPL-N) sem o bulbo de vidro foi fixada na parte superior interna de uma caixa metálica preta, a fim de evitar a dispersão da radiação para o ambiente.

Figura 18 - Esquema de montagem para os ensaios de Foto – Fenton heterogêneo e Fotocatálise.



Fonte: Autora, 2012.

4.6 Avaliação da eficiência dos catalisadores no tratamento do efluente utilizado a técnica de espectroscopia UV-Vis.

A eficiência das reações foi monitorada através da análise da concentração do corante, determinada por espectroscopia UV-Vis, no comprimento de onda de 478 nm. Nesse estudo foi utilizado um espectrofotômetro da marca FEMTO, modelo 700 Plus.

4.7 Caracterização Físico-Química das propriedades superficiais dos óxidos binário contendo FeOx e TiO₂.

4.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas por varredura foram obtidas num equipamento HITACHI Tabletop SEM: TM-3000, utilizando energias de 5 ou 15 kV, nos modos de iluminação lateral (shadow), frontal (topo) ou misto (compo). As imagens foram obtidas sem metalização, com as amostras fixadas sobre um holder de alumínio (30mm), aderidas com pastilhas de pelco-tabs (10mm) ou fita adesiva de cobre dupla face. Foram obtidas mais de 70 imagens em várias escalas de ampliação, utilizadas ampliações de 30X a 6000X.

4.7.2 Análise de EDX

As análises de espectroscopia de dispersão de Raios X foram realizadas no equipamento SwiftED 3000 X-Ray Microanalysis da Oxford, acoplado ao MEV Hitachi TM3000. Foram utilizadas energias de 5 ou 15 kV, com tempo de aquisição de 60 segundos, escolhendo pontos ou regiões de análise a partir das imagens MEV. A análise elementar foi feita com escolha dos elementos correlacionados com a amostra (Ti, Fe, Ru, O, etc).

4.7.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw inVia Raman Microscope com laser RL 633 Renishaw Class 3B He-Ne Laser 632,8nm, com potência de laser de 10 % e 10 acumulação

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do efluente por espectroscopia UV-Vis

Registrou-se o espectro na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) do efluente sintético amarelo sol antes do tratamento (Figura 19) e na presença do peróxido de hidrogênio (Figura 20).

Figura 19 - Espectro UV-VIS dos efluentes estudados Amarelo Sol.

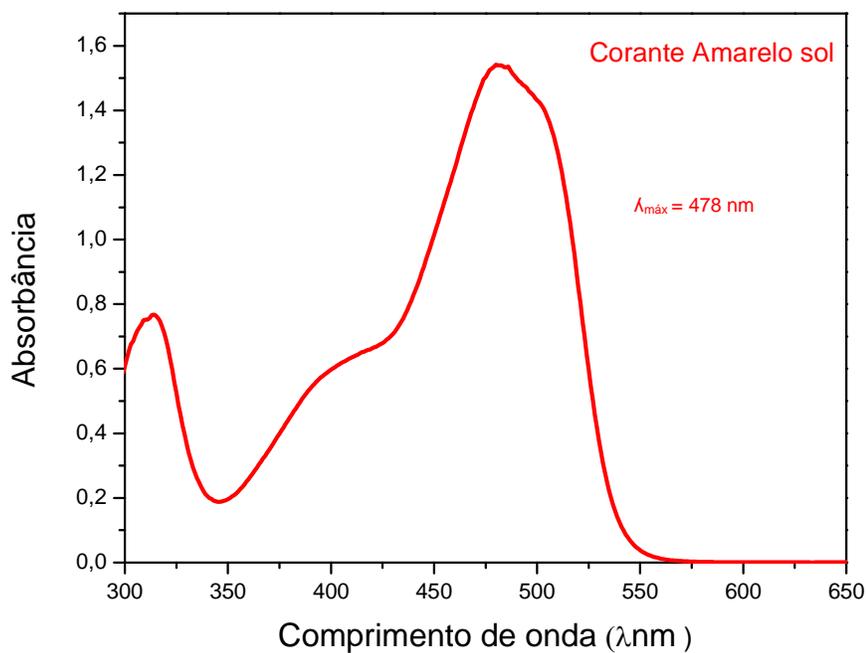
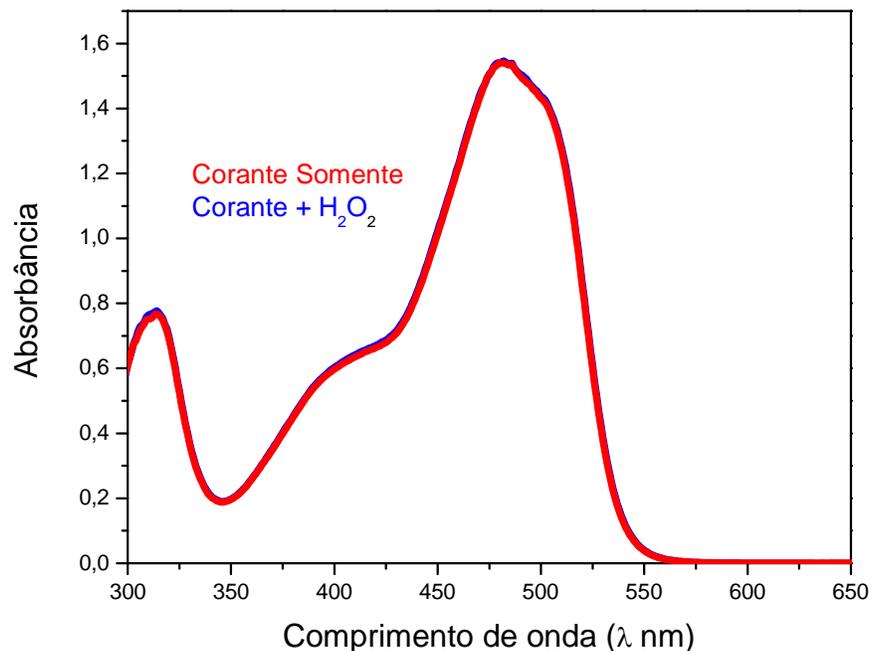


Figura 20 - Espectro UV-VIS dos efluentes estudados Amarelo Sol na presença de H_2O_2 100 mg L^{-1} .



Nos espectros de UV-Vis do corante observou-se uma banda em 320 nm, uma em 405 nm e uma banca mais intensa em 478 nm.

Como foi observado o peróxido de hidrogênio não apresenta bandas de absorção na região do UV-Vis e não interfere no espectro do corante. Também não foi observada mudança na intensidade das bandas de absorção indicando que o peróxido não reage com o corante.

5.2 Avaliação da eficiência dos catalisadores

5.2.1 Fenton – Heterogêneo

No estudo de Fenton-heterogêneo o efluente contendo 100 mM de H₂O₂ foi colocado em contato com os catalisadores sólidos e foi monitorada a concentração do corante através da absorção em 478 nm em função do tempo da reação. Foram analisados os catalisadores com 10 %, 30 %, 50 %, 70 % e 100 % Ferro.

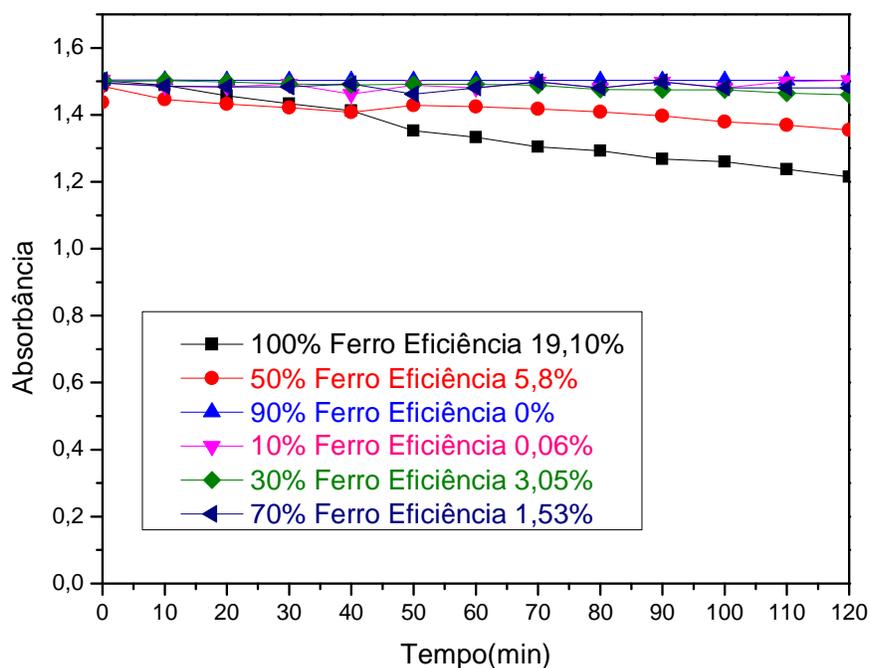
Avaliando-se inicialmente a influencia do peróxido na ausência do catalisador, observou-se que a presença do peróxido não influencia na concentração do corante, ou seja, não tem eficiência para oxidar/degradar o poluente. De fato, a reação de decomposição do peróxido na ausência de catalisador (íons de ferro ou radiação) é lenta, não sendo possível observar qualquer variação nas características da solução nas condições empregadas.

Na presença dos catalisadores sólidos verificou-se que apenas as composições contendo 50 e 100 % de ferro apresentaram eficiência para a reação na oxidação do corante (Figura 21), tendo sido obtida a redução máxima de 19 % da banda de absorção do corante para o catalisador contendo 100 % de ferro, decorridas 2 horas de reação.

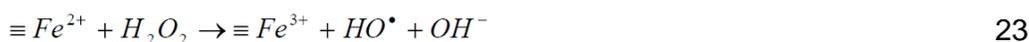
O mecanismo de oxidação dos compostos orgânico na reação de Fenton heterogêneo é o mesmo mecanismo proposto para a reação de Fenton clássica (Eq. 6). No caso do processo heterogêneo, a transferência de elétrons do ferro para o peróxido ocorre na superfície do catalisador e a eficiência da reação é limitada pela quantidade de ferro na composição do catalisador, justificando a baixa eficiência quando comparado ao processo homogêneo, que possui uma eficiência de 96%.



Figura 21 - Influência da concentração de Ferro na composição do catalisador, na redução da concentração do corante na ausência de radiação. $[H_2O_2]_0 = 100$ mM.



Segundo Kwan (2003) o processo Fenton heterogêneo ainda não foi suficientemente estudado e os mecanismos de reação ainda geram muita discussão entre os pesquisadores da área, o mesmo sugeriu que a formação de radicais hidroxila deveria ocorrer através das reações representadas pelas Equações 21 ao 23, onde inicialmente tem-se a adsorção do peróxido na superfície do catalisador (Eq. 21) e em seguida a formação do radical peroxil e do radical hidroxila, ambos fortes agentes oxidantes.



Os estudos relacionados ao processo Fenton heterogêneo não se resumem ao tratamento de efluentes contendo corantes. A utilização de zeólitas para a

degradação de ácido carboxílico (Centi et al., 2000), Fenol (Kusic et al., 2006), 1,1-dimetilhidrazina (Makhotkina et al., 2006), o uso de carvão ativado modificado para remoção de tricloroetano e 2,4,5-triclorofenol (Georgi et al., 2005), argilas modificadas para remoção de ácido cinâmico (Tabet et al., 2006), resíduo de fornalha e hematita para degradar pentaclorofenol (Mecozzi et al., 2006) são alguns exemplos de catalisadores e estudos utilizando o processo Fenton heterogêneo para remoção de diversos compostos orgânicos.

Neste estudo não se observou uma relação direta entre a concentração de ferro na matriz e eficiência de oxidação do corante. Somente os estudos de caracterização físico-química da superfície poderão justificar este comportamento.

Na ausência de radiação, o TiO_2 presente no catalisador atua apenas como óxido modulador, aumentando a área superficial da mistura de óxidos, processo comum aos catalisadores preparados por decomposição térmica de misturas binárias. Em adição, o TiO_2 na camada de óxido promove a estabilidade mecânica a mistura, devido a interação entre o TiO_2 do catalisador e do suporte.

A estabilidade dos catalisadores heterogêneos foi comprovada através de várias reações consecutivas, e foi possível observar a reprodutibilidade dos dados (Tabela 4). Futuros estudos deverão ser realizados, para determinar o tempo de atividade de cada catalisador.

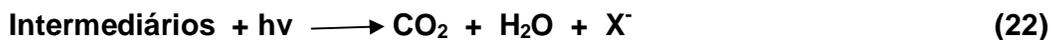
Tabela 4 - Redução da concentração do corante em reações consecutivas.

Composição 100% Ferro		Composição 50% Ferro	
Reação	Redução da concentração do corante	Reação	Redução da concentração do corante
1	19,1%	1	5,8%
2	18,3%	2	5,6%
3	18,3%	3	5,2%

Fonte: Autora, 2012.

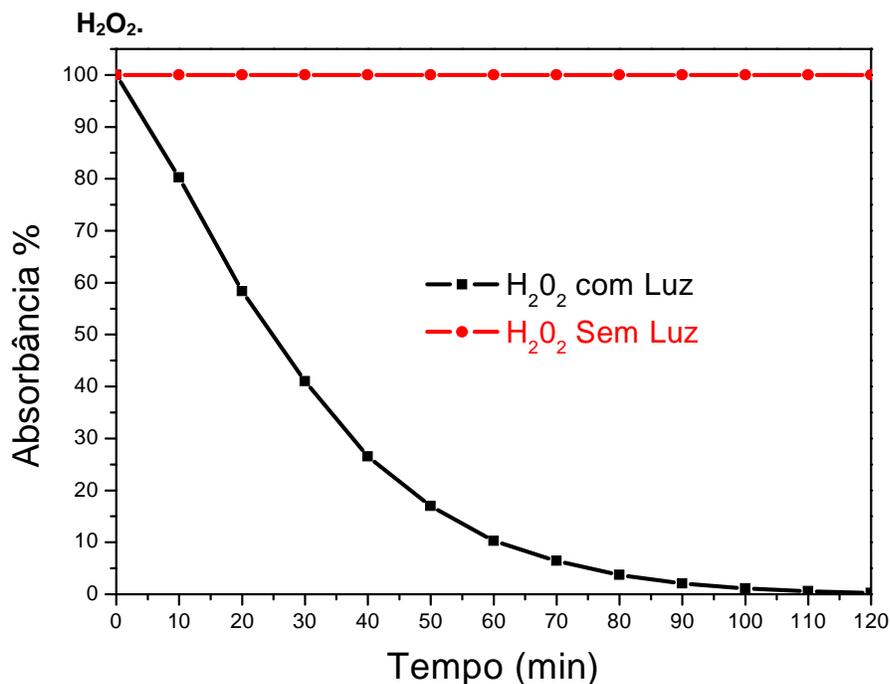
5.3 Fotólise

Os estudos de Fenton heterogêneo associado à radiação iniciaram-se a partir da análise da influência da radiação sobre o corante, avaliando a possibilidade de fotodegradação do composto através de fotólise direta (Eq. 21 e 22). Neste estudo verificou-se que a radiação não influencia na concentração do corante, conforme pode ser observado na Figura 21, descartando a possibilidade de fotodegradação do corante.



Com adição de apenas H_2O_2 ao meio reacional, sob efeito da radiação, verificou-se a redução significativa da concentração do corante, atingindo uma redução de 65 % decorridas 2 h de reação (Figura 22). Neste caso a radiação está catalisando a decomposição do peróxido e a oxidação do corante está ocorrendo através do radical hidroxila gerado.

Figura 22 - Redução da concentração do efluente na presença de radiação com adição



A reação fotocatalítica do H₂O₂ é apresentada na equação 5. A eficiência desse processo é associada à geração de radical hidroxila responsável pela oxidação/degradação do composto (Eq. 23 e 24).



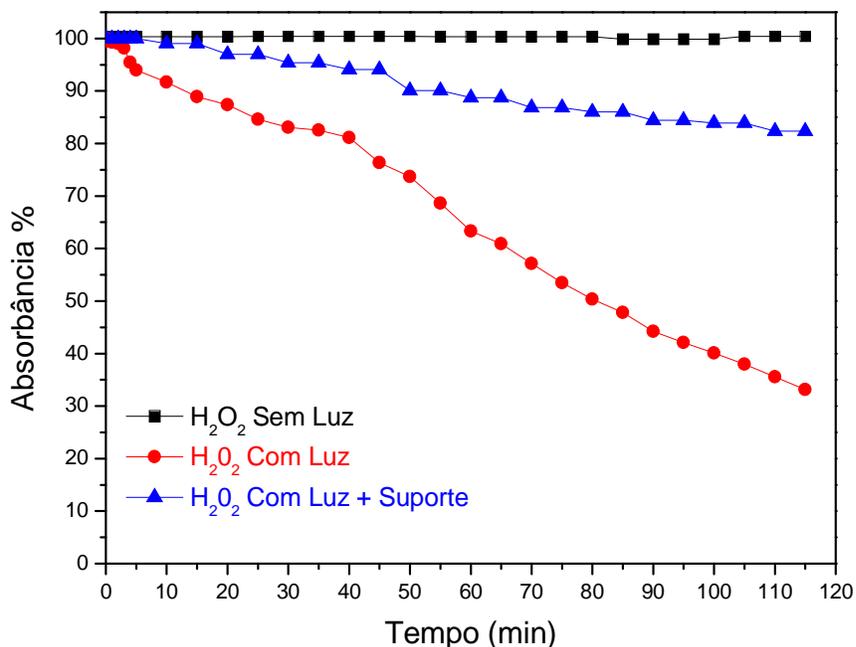
Muruganandham e Swaminathan (2006) estudaram a descoloração do efluente contendo o corante Azo Amarelo 14 pelos sistemas UV/TiO₂, UV/H₂O₂ e UV/H₂O₂/Fe²⁺. Os autores concluíram que todos os processos foram efetivos na descoloração do corante, porém em tempos de processo distintos. Para 10 mM de H₂O₂, em 40 minutos de radiação, a descoloração foi mais eficiente para o sistema UV/H₂O₂/Fe²⁺ (94,8%), seguido pelo UV/TiO₂ (91,3%) e por último, o

UV/H₂O₂ (34,2%). Os autores comprovaram assim que o sistema UV/H₂O₂ apresenta cinética mais lenta quando comparado a outros processos avançados de oxidação na remoção do corante azo amarelo 14. Apesar da comprovada eficiência na remoção de cor do efluente, o alto custo de investimento e operação têm sido as maiores dificuldades para uso do sistema H₂O₂/UV em escala industrial (MURUGANANDHAM et al.,2006).

Inserindo no lugar do catalisador heterogêneo um suporte de Ti sem óxido depositado, de forma a descontar o efeito da sombra do suporte sobre a solução, verificou-se a redução da eficiência da fotólise para 18% (Figura 23), devido à diminuição da área de superfície da solução sob efeito da radiação.

O estudo com efeito sombra será considerado o “zero” ou o “branco” deste estudo, pois a partir dele poderemos avaliar o efeito do catalisador sobre o processo de oxidação do corante.

Figura 23 - Redução da concentração do efluente na presença de radiação com adição H₂O₂ e efeito sombra formado na superfície da solução.

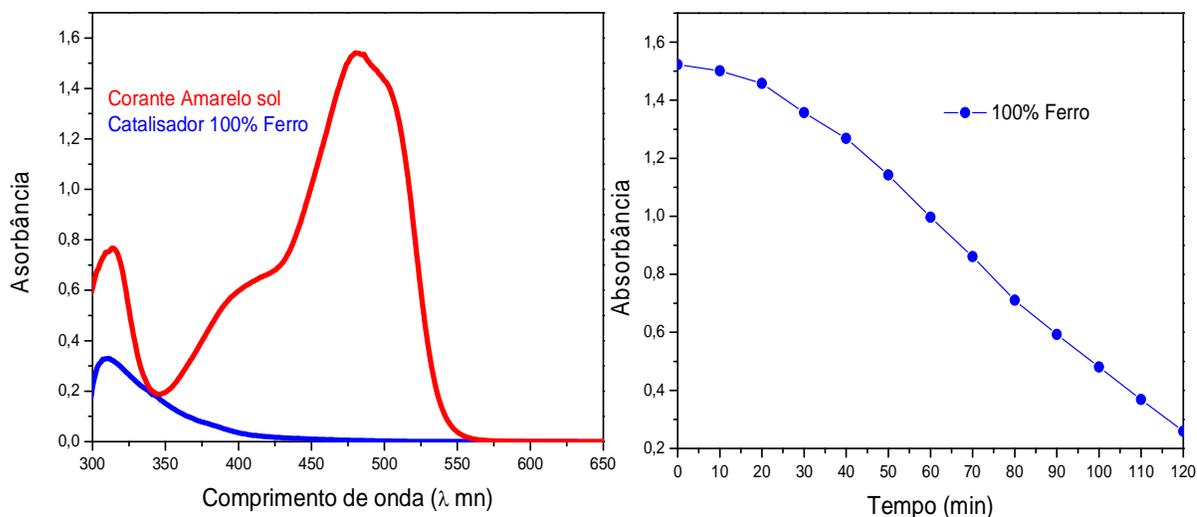


5.4 Foto-Fenton Heterogêneo.

O efeito da fotocatalise sob os catalisadores heterogêneos foi avaliado emitindo a radiação sob a superfície dos catalisadores submersos na solução contendo o corante e 100 mM de H_2O_2 , conforme esquema apresentado na parte experimental. A eficiência do processo foi avaliada pela redução da concentração do corante, e os resultados obtidos para todas as composições são apresentados nas figuras 24 e 25.

Para o catalisador 100% Ferro foi obtida a redução de aproximadamente 100% da concentração do corante (Figura 24b). No espectro contínuo (Figura 24a) observa-se apenas a diminuição das bandas de absorção do corante, e não se observa a formação de novas bandas de absorção.

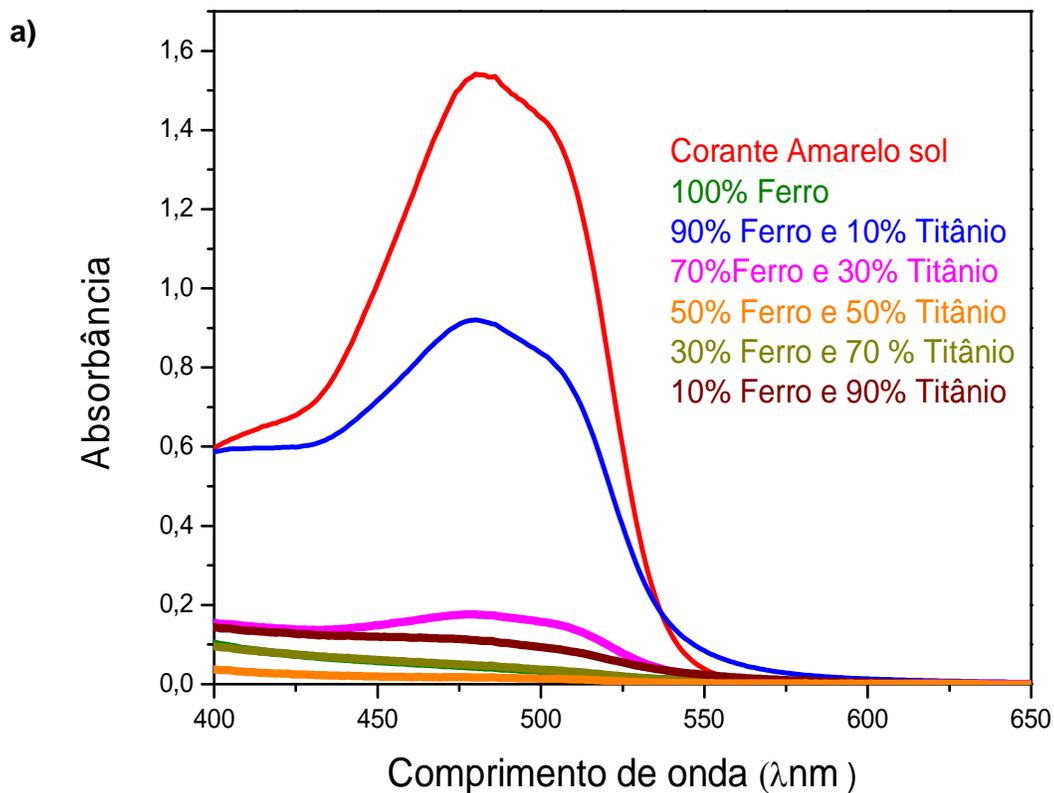
Figura 24 - a) Espectro no UV- Vis contínuo do efluente sintético amarelo sol antes e após o tratamento utilizando o catalisador 100 % ferro sob radiação. b) Redução da absorbância da solução em função do tempo.



Os espectros contínuos da solução antes e após a reação para todas as composições dos catalisadores são apresentados na Figura 25a, onde observa-se o mesmo comportamento para o catalisado contendo 100 % de ferro, com exceção das composições contendo 70 e 90% de ferro, onde não se obteve a redução total da banda de absorção, indicando a redução parcial da concentração do corante.

No estudo FotoFeton heterogêneo também não observou-se uma relação linear entre a composição e eficiência da redução da concentração (Figuras 25b e 26). Mas ficou evidente a influência da radiação sobre a eficiência do processo estudado no tratamento do efluente (Figura 25 e 26).

Figura 25 - a) Espectro no UV- Vis do efluente sintético amarelo sol antes e após o tratamento para todos os catalisadores sob radiação. b) Redução da absorvância da solução em função do tempo.



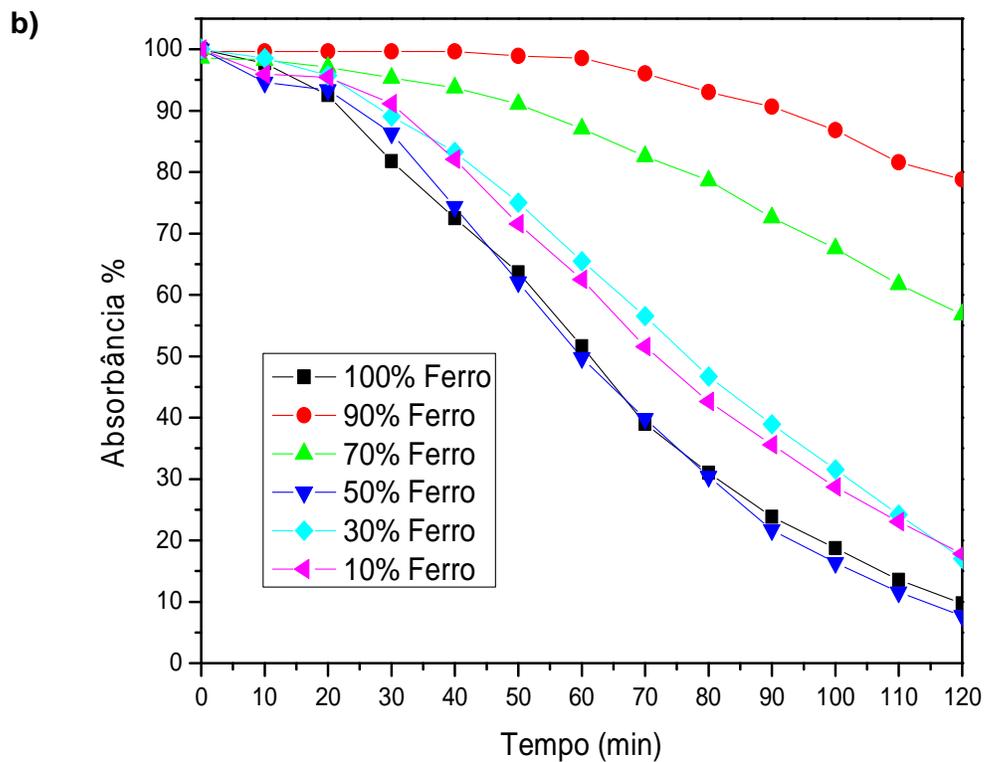


Figura 26 - Eficiência da redução da concentração do corante após 2 horas de reação em função da concentração do catalisador.

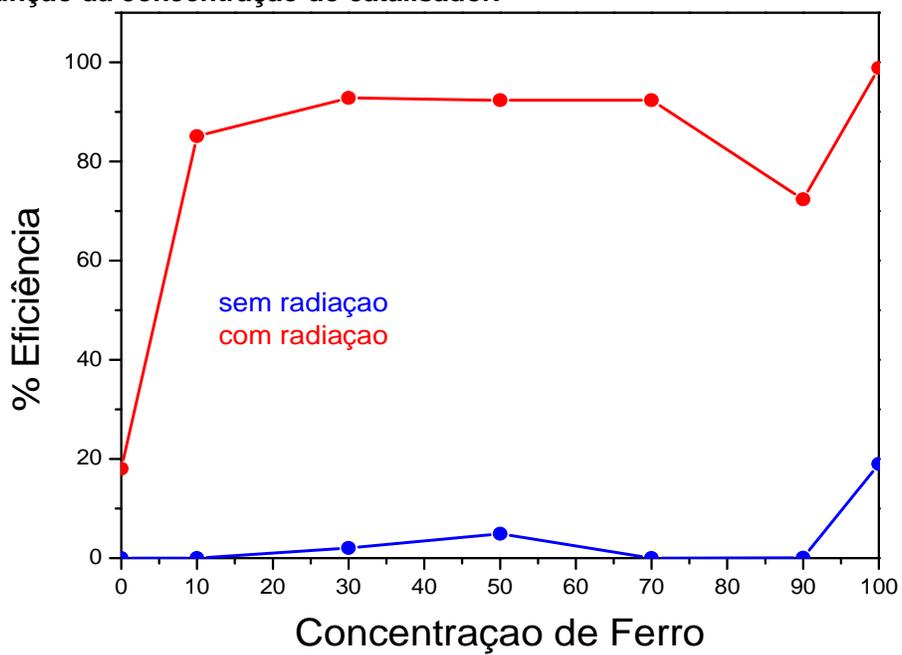
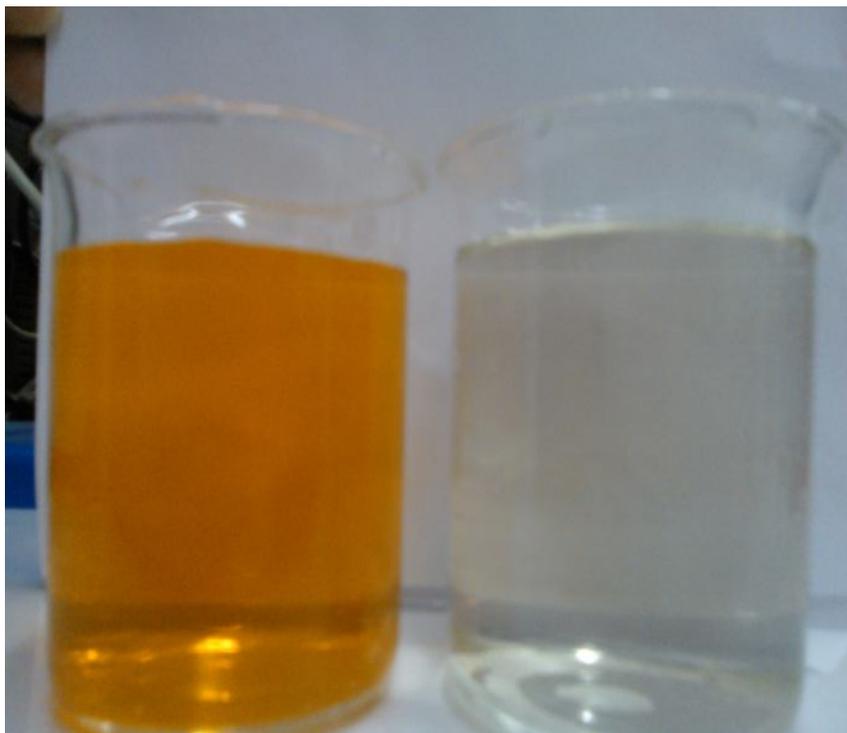


Figura 27- Imagem do efluente antes e após o tratamento utilizando o catalisador 100% Ferro com foto radiação.



Fonte: Autora 2012

No processo foto assistido temos várias reações ocorrendo simultaneamente contribuindo a redução da concentração do corante:

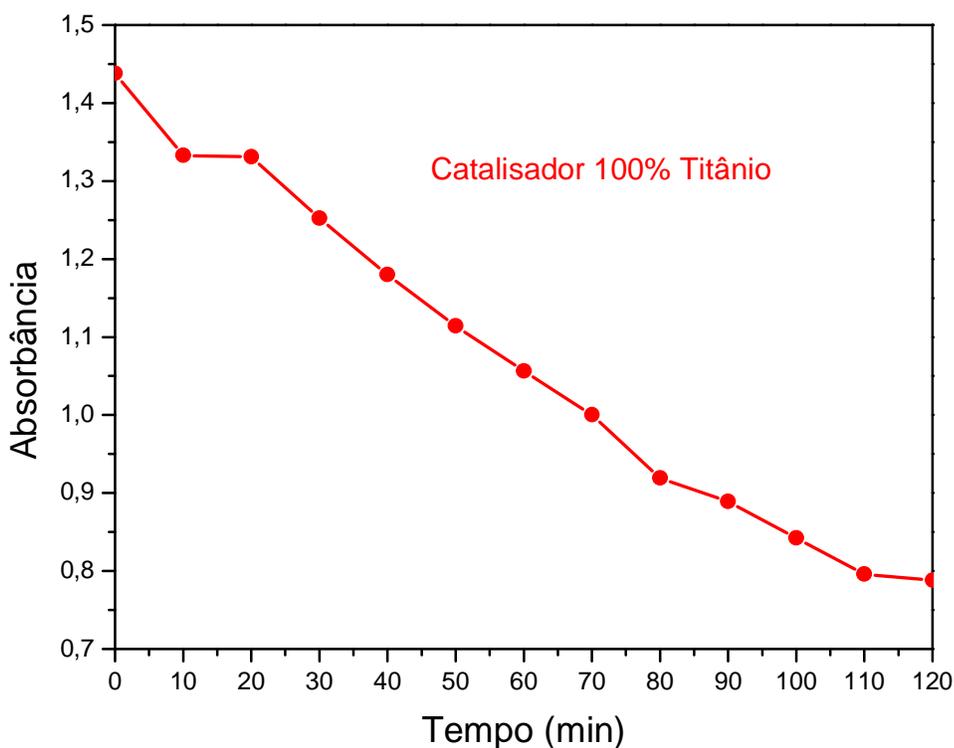
- H_2O_2 / UV - Fotólise
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ – Reação de Fenton Heterogêneo
- $(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+})$ / UV – Reação de Foto-Fenton Heterogêneo
- TiO_2 / UV – Fotocatálise.

Todos os processos contribuem para a eficiência do tratamento do efluente. A contribuição de cada processo depende principalmente da composição do catalisador, no entanto para ambos os sistemas foto assistido ou não, a composição contendo 100 % de ferro foi a que apresentou maior eficiência, indicando que os processos Fenton e FotoFeton são predominantes.

5.5 Fotocatálise.

Foram montados catalisadores somente com a composição de Titânio com o objetivo de estudar somente a eficiência fotocatalítica dos nossos catalisadores, onde foi obtida uma eficiência de 45 % como é mostrado na figura 28.

Figura 28 - Redução da absorção da solução com o catalisador 100% Titânio em função do tempo de reação.



Nesse caso, a propriedade fotocatalítica do TiO_2 passa a contribuir significativamente no processo de degradação do corante

O TiO_2 , quando excitado, absorve luz e gera um par elétron/lacuna, conforme a equação 15.



Em seguida, através das espécies $\text{TiO}_2 (h_{BV}^+)$ e $\text{TiO}_2 (e_{BC}^-)$ ocorrem várias reações subsequentes e tem-se a geração do radical hidroxila ou de outras espécies oxidantes como HO_2^\bullet e o H_2O_2 . Segundo Zhao e colaboradores (2010) a presença de pequena quantidade de ferro pode envolver uma melhora na propriedade fotocatalítica do TiO_2 , devido à presença de Fe^{3+} , que atuam como inibidor e diminui a taxa de recombinação dos pares $(h_{BV}^+ + e_{BC}^-)$ e aumenta a atividade fotocatalítica. Já em alta concentração de ferro, ele se torna o centro da recombinação, resultando na diminuição da atividade fotocatalítica. O excesso de ferro em TiO_2 pode formar a espécie $\text{Fe}(\text{OH})_x$, promovendo maior absorção da luz incidente na faixa de 290-400 nm competindo com TiO_2 . Esta competição na absorção de fótons de TiO_2 e pode ser considerado responsável por diminuir a atividade fotocatalítica das amostras de Ferro.

5.6 Avaliação da composição dos precursores.

Visando avaliar a influência da solução precursora dos catalisadores nas propriedades catalíticas dos óxidos, foram preparados catalisadores a partir do isopropóxido de titânio, porém foi observado o mesmo comportamento e a mesma eficiência que os estudos com o butóxido de titânio, tendo sido realizados os próximos estudos com as matrizes preparadas a partir do butóxido de titânio.

5.7 Avaliação da influência da massa de óxido depositada

Partindo-se da composição que apresentou maior desempenho, a de 100% ferro, com o objetivo de melhorar a eficiência do processo em função do tempo de reação, preparou-se catalisadores variando-se a massa depositada: catalisador 1 massa depositada foi de 0,0252g e no catalisador 2 massa depositada foi 0,0083g. Na figura 29 observa-se que a massa do catalisador influencia significativamente na eficiência do processo, quanto maior a massa depositada maior a velocidade da reação.

Foi também avaliada a estabilidade dos catalisadores heterogêneos em função da massa depositada através de várias reações foto assistidas consecutivas (Tabela 5). Neste estudo foi possível observar que independente da massa ocorreu a diminuição da eficiência do catalisador, esta perda da eficiência pode ser associada à lixiviação do óxido de ferro da superfície do catalisador. Quando comparado ao estudo de estabilidade anterior, no processo Fenton heterogêneo, a eficiência da reação foi muito baixa e provavelmente o pH permaneceu próximo de 7,0, sendo o sistema bastante estável (Tabela 4), já no processo fotocatalítico, a eficiência foi muito maior e em decorrência da reação de Fenton têm-se a redução significativa do pH (~3,0) dissolvendo o ferro da matriz.

Segundo Machado (2007), a desativação dos catalisadores para o processo de Fenton heterogêneo é devido ao processo de lixiviação do ferro, que é intenso em pH ácido e isto é ainda um problema a ser solucionado. Alguns autores relatam inclusive que a velocidade de oxidação está intimamente relacionada com a quantidade de ferro lixiviado (Tablet et al 2006). A desativação também pode ser causada pela obstrução dos poros do catalisador devido a alta contração de sólido do efluente, ou pelo processo de adsorção da matéria orgânica no catalisador, porém uma lavagem ou até mesmo uma etapa de calcinação pode resolver este problema (Machado, 2007).

Figura 29 - Estudo da relação da massa depositada com a eficiência do catalisador 100% Ferro na oxidação do corante.

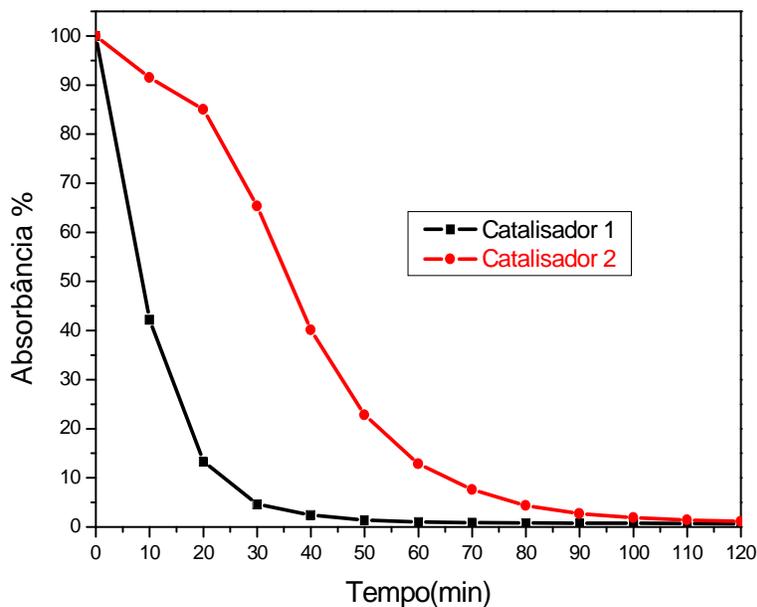


Tabela 5 - Estudo da massa depositada nos catalisadores 100% Ferro.

Catalisador 1 m = 0,0252g		Catalisador 2 m = 0,0083g	
Reação	Redução da concentração do corante	Reação	Redução da concentração do corante
1	99,02%	1	87,16%
2	62,19%	2	82,23%
3	62,72%	3	58,41%%
4	42,02%	4	43,67%
5	36,99%	5	53,62%
6	27,36%	6	26,7%
7	28,52%	7	23,54%
8	29,58%	8	22,71%
9	27,05%	9	22,27%

Fonte: Autora 2012

5.8 Caracterização Físico-Química das propriedades superficiais dos óxidos binário contendo FeO_x e TiO₂.

5.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDX dos catalisadores

Após as reações foi feita a caracterização superficial dos catalisadores aplicando-se as técnicas de MEV e EDX.

As figuras 30 ao 35 e as tabelas 6 a 10 apresentam as micrografias e o EDX dos catalisadores preparados em diferentes proporções de FeO_x e TiO₂. As camadas de óxido apresentaram uma estrutura não uniforme, principalmente em baixas concentrações de ferro. Nos catalisadores contendo 10, 30 e 50% de FeO_x tem-se a predominância de uma superfície descrita como barro – rachado. O aspecto de barro rachado origina-se de tensões dentro da camada de óxido durante o processo de calcinação devido a diferença do coeficiente de expansão térmica dos componentes, e também à ocorrência de choques térmicos. Tais superfícies são favoráveis porque conduzem uma alta área superficial. Entretanto a presença dessas rachaduras pode torna o substrato vulnerável, podendo ocorre a fragmentação da camada de oxido (LASSALI 2000).

Os dados de EDX indicam que na superfície das placas da estrutura barro rachado tem-se uma região rica em oxido de ferro, já entre as rachaduras e na base da estrutura é composta principalmente de TiO₂.

As composições contendo 70 e 90% de ferro apresentam uma estrutura mais uniforme e menos porosa, e conseqüentemente uma menor área superficial. Os dados de EDX indicam a maior predominância de TiO₂ na superfície ao contrario da composição nominal teórica. Isto se deve a propriedade do TiO₂ de segregar para a superfície da camada do óxido durante o processo de calcinação (LASSALI 2000). A maior concentração de TiO₂ na superfície do catalisador justifica a baixa eficiência destas composições no processo de oxidação/degradação do corante. Neste caso o processo fotoquímico predomina em relação as reações de Fenton e foto-Feton, diminuindo a eficiência do tratamento do efluente.

Figura 30 - Micrografia obtidas por MEV dos catalisadores contendo 10% Ferro e 90% Titânio.

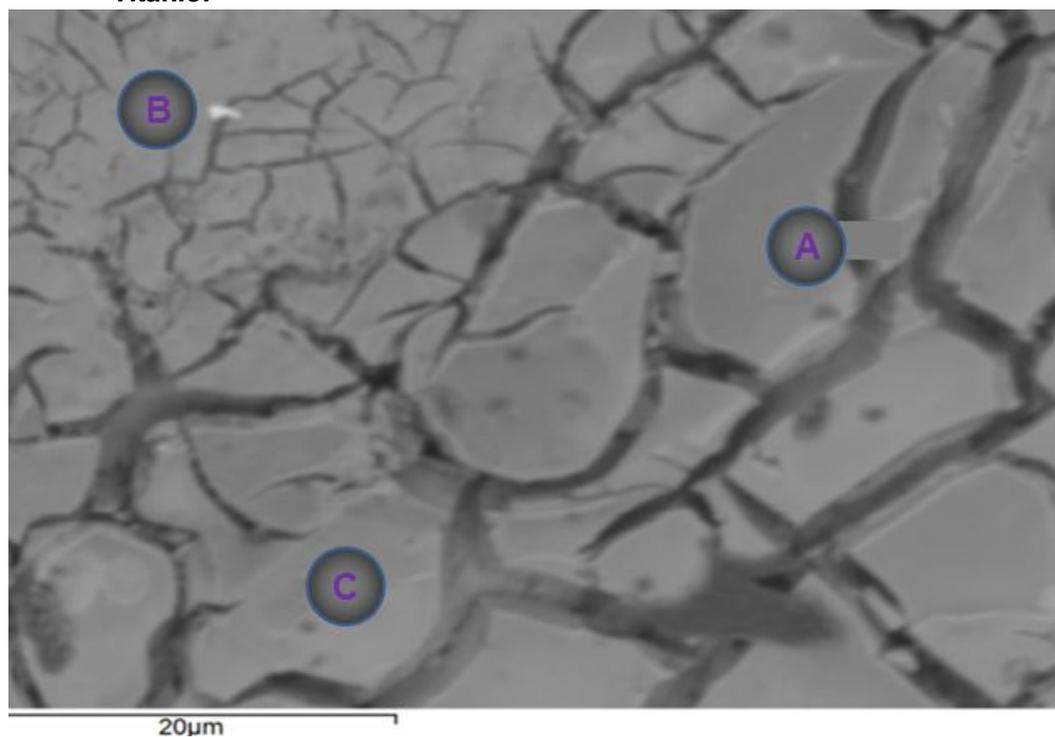


Tabela 6 - Catalisador 10% Ferro e 90% Titânio

		Relação em massa	Relação em Átomos
a)	Titânio	86,7%	70,9%
	Ferro	1,44%	1,01%
b)	Titânio	80,3%	61,5%
	Ferro	3,61%	2,37%
c)	Titânio	70,1%	49,9%
	Ferro	6,87%	4,2%

Fonte: Autora, 2012.

Figura 31 - Micrografia obtidas por MEV, dos catalisadores 30% Ferro e 70% Titânio.

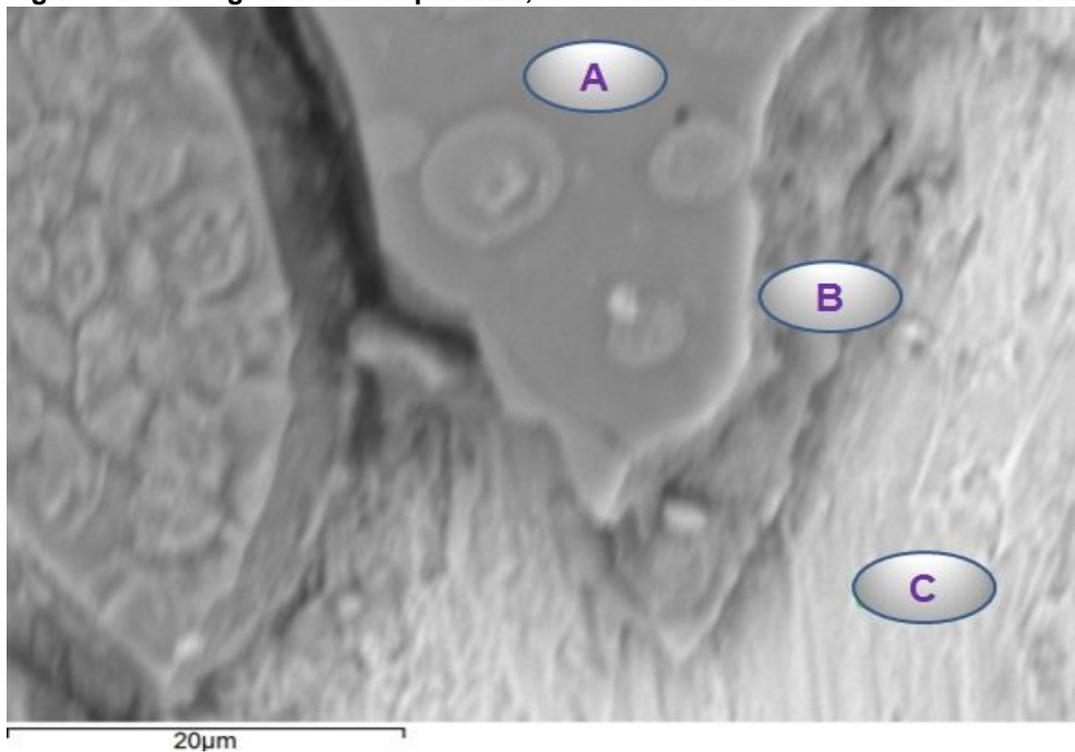


Tabela 7- Catalisador 30% Ferro e 70% Titânio.

		Relação em massa	Relação em Átomos
a)	Titânio	0 %	0 %
	Ferro	32,4 %	12,5 %
b)	Titânio	53,2 %	35,5%
	Ferro	14,4 %	8,14 %
c)	Titânio	93,1 %	88,69%
	Ferro	3,86 %	3,15%

Fonte: Autora, 2012

Figura 32 - Micrografia obtida por MEVs, dos catalisadores 50% Ferro e 50% Titânio.

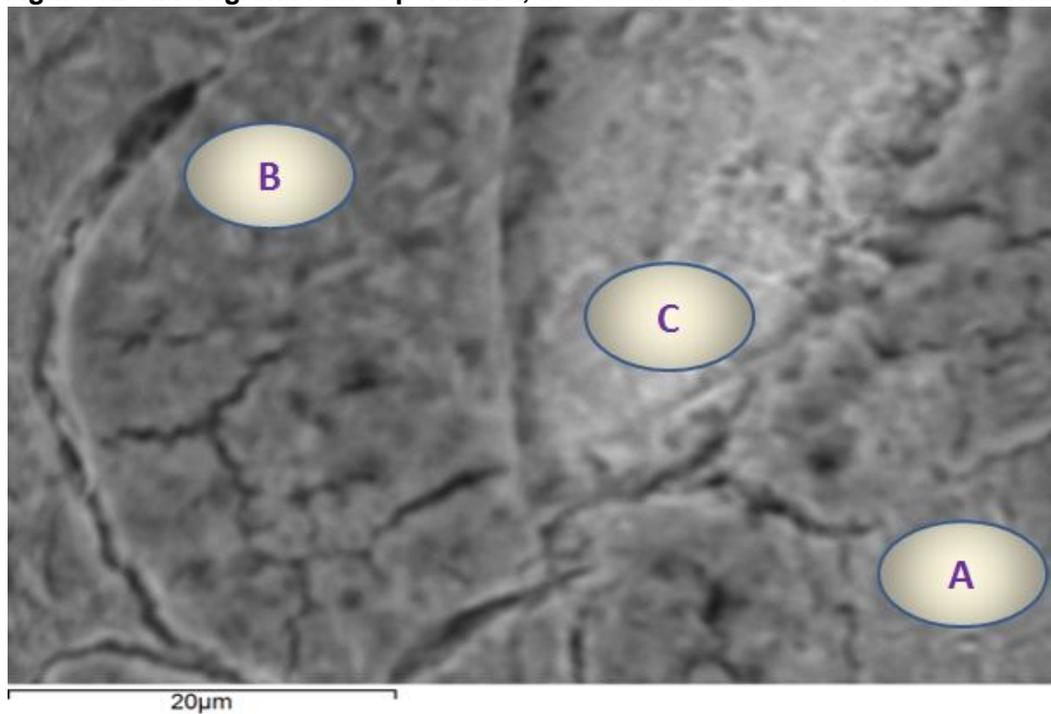


Tabela 8 - Catalisador 50% Ferro e 50% Titânio.

		Relação em massa	Relação em Átomos
a)	Titânio	57,7 %	37,41 %
	Ferro	13,01 %	7,24 %
b)	Titânio	52,6 %	31,9%
	Ferro	12,1 %	6,31 %
c)	Titânio	42,2 %	23,6%
	Ferro	15,5 %	7,43%

Fonte: Autora, 2012.

Figura 33 - Micrografia obtida por MEV, dos catalisadores 70% Ferro e 30% Titânio.

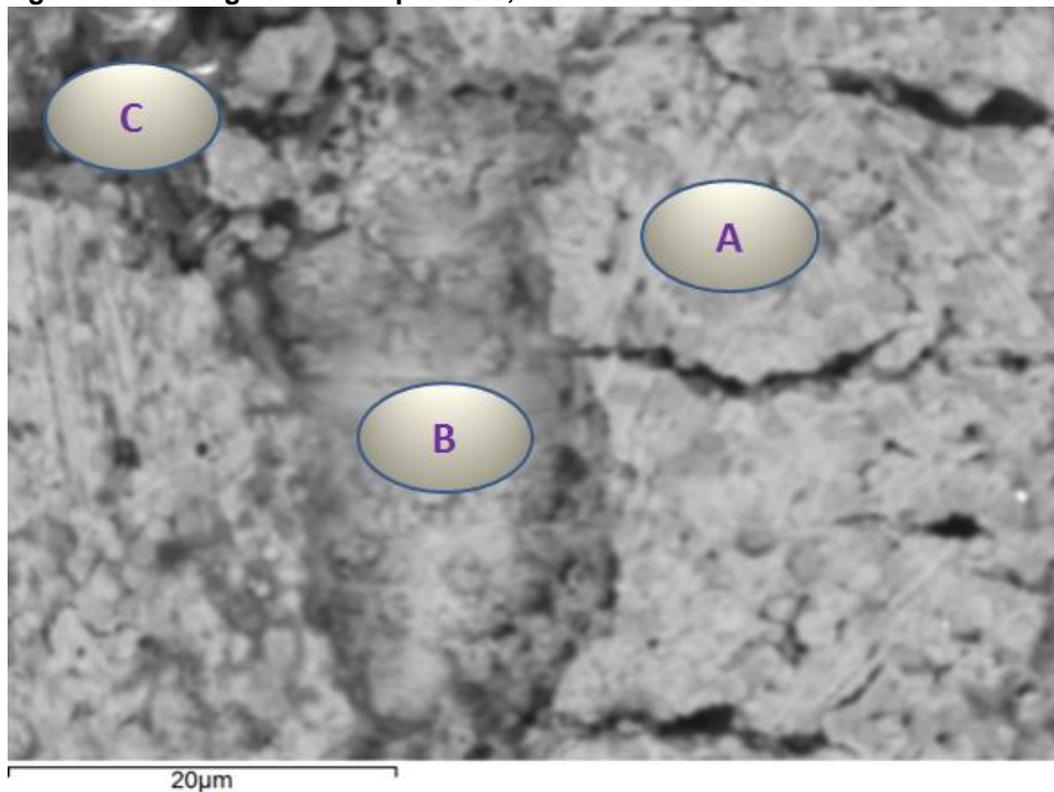


Tabela 9 - Catalisador 70% Ferro e 30% Titânio.

		Relação em massa	Relação em Átomos
a)	Titânio	0%	0%
	Ferro	65,46%	35,41%
b)	Titânio	53,7%	44,8%
	Ferro	33,6%	24,04%
c)	Titânio	61,1%	52,9%
	Ferro	28,8%	21,41%

Fonte: Autora, 2012.

Figura 34 - Micrografia obtidas por MEV dos catalisadores 90% Ferro e 10% Titânio.

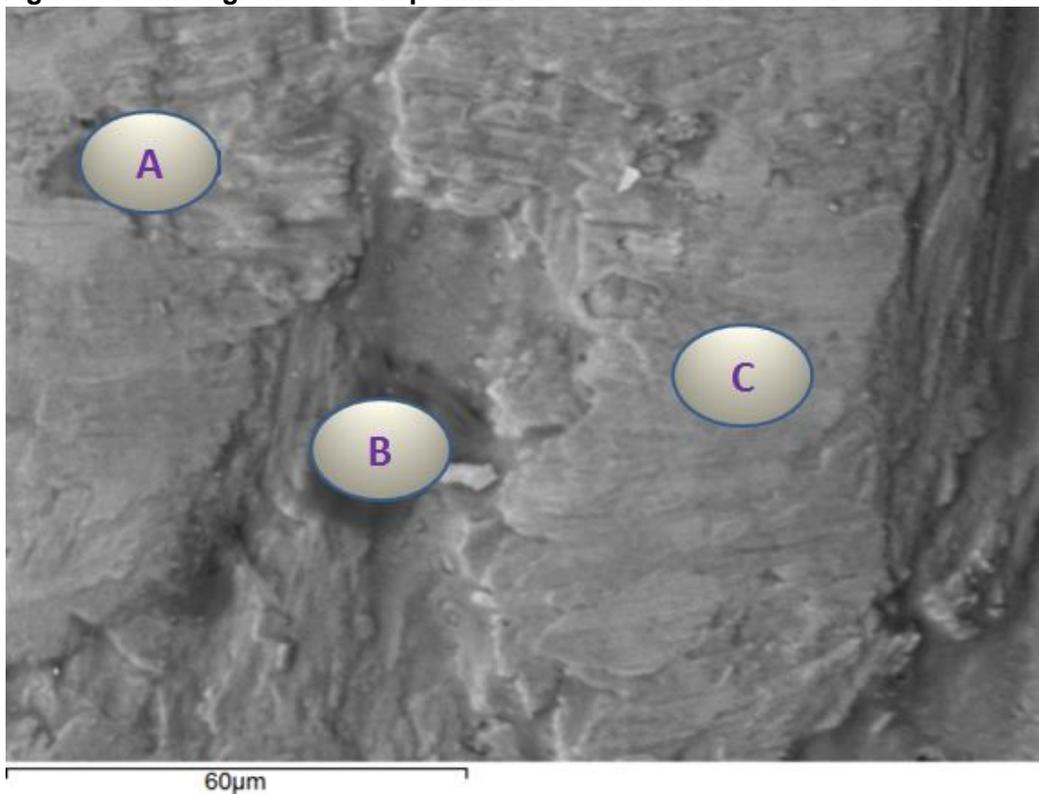


Tabela 10 - Catalisador 90% Ferro e 10% Titânio.

		Relação em massa	Relação em Átomos
a)	Titânio	40%	31,1%
	Ferro	42,2%	28,2%
b)	Titânio	82,1%	78,9%
	Ferro	13,1%	10,8%
c)	Titânio	66,9%	42,1%
	Ferro	1,86%	1,0%

Fonte: Autora, 2012.

Figura 35 - Micrografia obtidas por MEV dos catalisadores 100% Ferro.

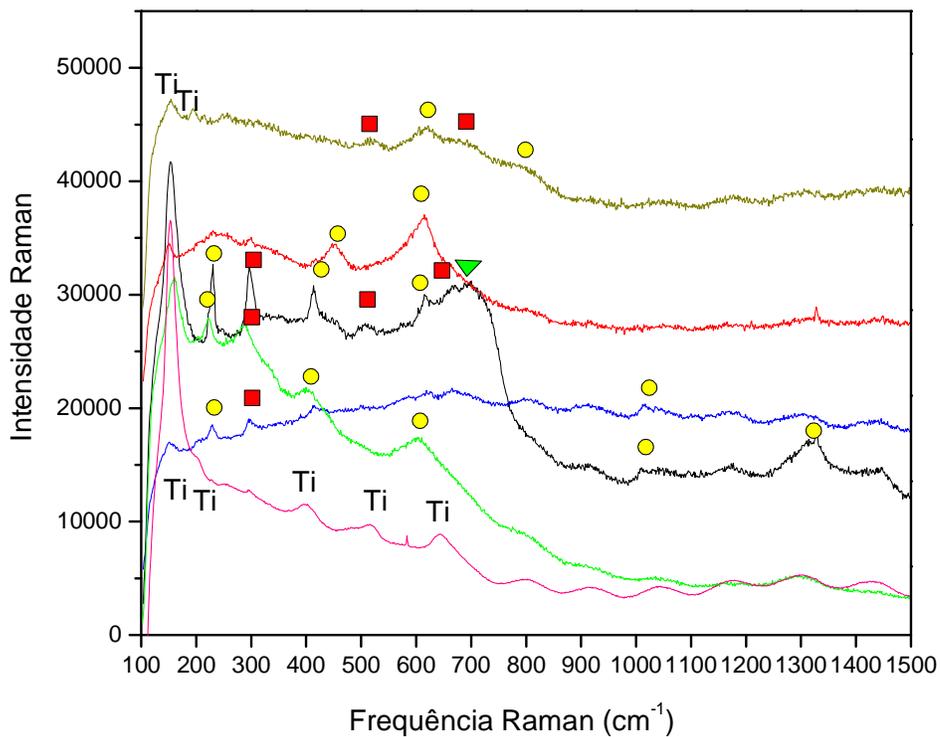


Através da técnica de MEV foi possível analisar que o catalisador 100% ferro, possui uma estrutura mais uniforme em sua superfície. Nas análises de EDX não foi detectada a presença de TiO_2 .

5.8.2 Microscopia Raman

Nas análises de espectroscopia Raman, observou-se uma composição mista de óxidos de ferro. Foram observados sinais em 230, 404, 455, 613,802, 1028, 1323 cm^{-1} , característicos da estrutura cristalina hematita de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sinais em 302, 506, 646 e 685 cm^{-1} , característicos da estrutura cristalina magnetita de ferro (Fe_3O_4), e sinais em 704, característico da magmita de ferro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (MAIKE LÜBBE, 2010). Também foram observados sinais em 158, 203, 397, 517, 644 cm^{-1} , característicos da estrutura cristalina anatase TiO_2 (ŠCEPANOVIC et al., 2009). Observamos nas análises Raman que com o aumento da concentração de Ferro no material, ocorre a redução da intensidade dos sinais característicos da estrutura cristalina anatase (estrutura que apresenta propriedade fotocatalítica), o que indica a redução da cristalinidade do TiO_2 . Tais resultados justificam a baixa eficiência das composições binárias contendo 70 e 90% de FeO_x . Além de que nas amostras com pequeno teor de ferro, os sinais não apresentam boa definição, o que é justificado uma vez que o ferro apresenta sinais Raman fracos (Ying-Sing Li, 2012).

Figura 36 - Microscopia Raman dos catalisadores de Ferro e composição binária de Titânio e Ferro.



Hematita de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ●

Magnetita de ferro (Fe_3O_4) ■

Magmita de ferro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ▲

100% Ferro

90% Ferro e 10% Titânio

70% Ferro e 30% Titânio

50% Ferro e 50% Titânio

30% Ferro e 70% Titânio

10% Ferro e 90% Titânio

6 CONCLUSÕES

Dos processos estudados, observou-se a seguinte sequência de atividade catalítica para a degradação do corante: $\text{TiO}_2\text{-FeO}_x/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} \gg \text{TiO}_2/\text{UV} \gg \text{TiO}_2\text{-FeO}_x/\text{H}_2\text{O}_2$. A maior eficiência dos processos fotocatalíticos foi comprovada; no entanto, esses processos requerem instalações e materiais (lâmpadas) apropriados, além de consumir energia. Os processos de Fenton heterogêneo além de mais simples, requerem menos aparatos, facilitando o “scale up” do projeto. A eficiência do processo Fenton heterogêneo pode ser aumentada com a variação dos parâmetros da preparação do óxido, como sais precursores, massa depositada, temperatura de calcinação.

7 FUTUROS ESTUDOS

Dando-se continuidade ao trabalho de dissertação, pretende-se ainda realizar os seguintes estudos:

- Preparar novos catalisadores variando-se os sais precursores. Pretende-se comparar eficiência dos catalisadores preparados a partir de Butóxido e Isopropóxido de Titânio.
- Avaliar a eficiência dos catalisadores na degradação do corante através da análise de DQO.
- Avaliar a influência da massa do catalisador na eficiência das reações e no tempo de vida útil dos materiais.
- Caracterização dos catalisadores através das seguintes técnicas: Difração de raios-X, Termogravimetria, FTIR e Microscópio Eletrônico de Varredura.

REFERÊNCIAS

ARAUJO F, V, F.; YOKOYAMA, Lídia.; TEIXEIRA, L, A, C.; Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Quim Nova**. V.29 N.1 2006.

BORBA, F. H. **Aplicação dos processos foto-fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume**. (Dissertação de Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 130, 2010.

CENTI, G.; PERATHONER, S.; TORRE, T.; VERDUNA, M.G. Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. **Catalysis Today**, v. 55, p.61-69, 2000.

CHOU, S.; HUANG, C.; HUANG, Y.H. Heterogeneous and homogeneous catalytic oxidation by supported γ -FeOOH in a fluidized-bed reactor: kinetic approach. **Environ Sci Technol**. v.35, p. 1247–1250, 2001.

CONIEX, Tratamento de efluente <<http://www.coniex.pt/pt/catalogo/go/tratamento-aguas-fisico-quimico-recolha-efluente-neutralizar-coagular-flocular-filtrar-decantar>> Acesso em janeiro de 2013.

DANTAS, T.L.P. **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado**. Florianópolis, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Santa Catarina, p. 93, 2005.

DE LA PLATA ORTIZ, GUADALUPE B. , ORLANDO M. ALFANO, ALBERTO E. CASSANO, Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst II: Reaction kinetics of the heterogeneous Fenton and photo-Fenton mechanisms, **Applied Catalysis B: Environmental** 95 p14–25. 2010.

DEZOTTI, M. **Apostila do curso da escola Piloto: Técnicas de controle Ambiental em efluente líquido – Processos Oxidativo Avançados**. Escola Piloto virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

DÖLHER. empresa que recebe multa pelo descarte de efluente de maneira desapropriada <http://g1.globo.com/sc/santa-catarina/noticia/2012/07/empresa-textil-de-joinville-e-multada-por-crime-ambiental-e-poluicao-de-rio.html>> **Acessa do em dezembro 2012**.

ESPLUGAS, S.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation process for phenol degradation. **Water Research**. v. 36, p. 1034-1042. (2002).

FENG, J.; HU, X.; YUE, P.L.; ZHU, H.Y.; LU, G.O. Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction. **Water. Res.** v. 37, p. 3776-3784, 2003b.

FERREIRA, I.V.L; **Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário**; A escola de Engenharia de São Carlos. (Dissertação de Doutorado) p. 119, 2005.

FREIRE, R, S.; PELEGRINI, R, L, T.;.Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Quim Nova.** v 23, n 4, 2000.

GEORGI, A.; KOPINKE, F.D. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes, Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzes by activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 58, p. 9-18, .2005.

GOMES, M.L. **TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE COCO UTILIZANDO OS PROCESSOS DE FENTON E ELETROQUÍMICO.** Alagoas 2012. (Dissertação de Mestrado) Programa de Pós – Graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de Alagoas.

GUARATINI, C. C.I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Quim. Nova**, v.23, n.1, p. 71-78, jan. / mar.2002.

GUIMARÃES, J. R., JUNIOR, R. L. A., MANIERO, M. G., FADINI, P. S.; HASSEMEED B.H.; DIN, A.T.M.; AHMAD, A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials** (2006).

HARIR, M.; GASPAR, A.; KANAWATI, B.; FEKETE, A.; FROMMBERGER, M.; MARTENS, D.; KETTRUP, A.; AZZOUZI, M. EL; SCHMITT-KOPPLIN, PH. Photocatalytic reactions of imazamox at TiO₂, H₂O₂ and TiO₂/H₂O₂ in water, interfaces: Kinetic and photoproducts study. **Appl. Catal. B: Environ.** v. 84, p. 524–532, 2008.

HASSEMER, M.E.N. **Oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil.** (Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. p. 136. Florianópolis 2006..

HSUEH, C.L.; HUANG, Y.H.; WANG, C.C.; CHEN, C.Y. Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH. **J. Mol. Catal. A Chem.** V. 245, p. 78–86, 2006.

KAMMRADT, P.B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada.** (Dissertação de Mestrado) Programa de Pós – Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná. p, 84.Curitiba, 2004.

KORMANN, C.; BAHNEMANN, D.W.; HOFFMANN, M.R. Environmental photochemistry: Is Iron Oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: α -Fe₂O₃, ZnO, TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 48, p. 161-169. 1989.

KUNZ, A.; ZAMORA, P.P. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Quim . Nova**, V 25, No. 1, 78-82, 2002.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SELANEC, I. Fe – Exchanged zeolite as the effective heterogeneous fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. **Chemosphere**. V. 65, p.65-73. 2006

KWAN, W.P.. (2003). **Kinetics of the Fe(III) initiated decomposition of hydrogen peroxide: Experimental and model results**. PhD Thesis, MIT, USA.

LASSALI, T. A. F.; BOODTS, J. F. C. ; BULHÕES, L. O. S. . Effect of Sn-precursor Nature on the Morphology and composition of Ir_{0.3}Sn_{0.7}O₂ oxide films prepared by sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, p. 129-134, 2000.

MACHADO, L.L. **UTILIZAÇÃO DE COMPÓSITO CARVÃO/Fe₂O₃ E PIRITA COMO CATALISADORES DA PEROXIDAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS**. (Dissertação de Mestrado), Programa de Pós –Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. p, 140.Santa Catarina 2007

MAKHOTKINA, O.A.; KUZNETSOVA, E.V.; PREIS, S.V. Catalytic detoxification of 1,1dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68, p. 85-91, 2006.

MATTOS, I, L; SHIRAISHI, K, A; BRAZ, A, D; FERNANDES, J, R, Peróxido de hidrogênio: importância e determinação, **Quím. Nova** v. 26 n.3. 2003.

MECOZZI, R.; DI PALMA, L.; PILONE, D.; CERBONI, L. Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in Fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 886-892, 2006.

MITTER.E.K – pós graduação em Microbiologia, UNESP; **Divulgação científica UNESP** Campus Rio Claro 2011.

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

MONTAGNER, C.C; PASCHOALINO, M.P.; JARDIM, W.F **Caderno temático volume 04: APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DESINFECÇÃO DE ÁGUA E AR**. Instituto de Química do Laboratório de Química Ambiental na Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP. Campinas2005.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolorization of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂,UV/H₂O₂,UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes - a comparative study, **Separation and Purification Technology**, v. 48, p. 297-303. (2006).

PADOVAN, R.N. **Desempenho do Acoplamento de um reator de lodo ativado à fotocatalise Heterogênea (TiO₂/UV) no decoloramento de um efluente industrial.** (Dissertação de Mestrado). No Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. p, 60. São Paulo 2010.

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

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J.A., DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under fenton and photo-fenton conditions. **Applied Catalisys** v. 36, p. 63-74. 2002.

ŠĆEPANOVIĆ, M. SPECTROSCOPY. M. J. GRUJIĆ-BROJČIN, Z. D. DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z. V. POPOVIĆ Characterization of Anatase TiO₂ Nanopowder by Variable-Temperature Raman. **Science of Sintering**, 41, 67-73, 2009.

SILVA, S, S.; MAGALHÃES, F. SANSIVIERO, M, T, C.; NANOCOMPÓSITOS SEMICONDUTORES ZnO/TiO₂ FOTOCATALÍTICOS. **Quim. Nova**, Vol. 33, No. 1, 85-89, 2010.

SOARES, G. M. B. **Aplicação de Sistemas enzimáticos à degradação de corantes têxteis.** Tese do curso em Engenharia Têxtil da Universidade do Minho, Braga, Portugal, p. 173, 2000.

SOBRINHO, M. A. M. **Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Águas Residuárias.** Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química. 2011.

SOTTORIVA, P. R. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados.** (Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo – USP. São Paulo 2006.

SOUZA, A. F.; ROSADO, F. R. Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis, **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**. v. 2, p. 121-139, 2009.

SOUZA, K. V. **Degradação de corantes e remediação de resíduos têxteis por processos fenton.** Curitiba 2004. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná.

TABET, D.; SAIDI, M.; HOUARI, M.; PICHAT, P.; KHALAF, H. Fe-pillared clay as a fenton type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation. **Journal of Environmental Management**, v. 80, p. 342-346, 2006.

TAMBOSI, J. L. **Remediação de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose por Processos Oxidativos Avançados e Coagulação Férrica**. Florianópolis 2005. (Dissertação de Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de A. B. JARDIM, Wilson de F. **Caderno Temático Volume 03: Processos Oxidativos Avançados**. Campinas. Instituto de Química – Laboratório de Química Ambiental da UNICAMP. 2004.

XU, M. Removal of organic carbon from waterpaper pulp effluente by lab-scale solar photo – Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v.148, p. 103-109, 2007.

ZHAO, B.; MELE, G.; PIO, I.; LI, J.; PALMISANO, L.; VASAPOLLO, G. Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe–TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. **J. Hazard. Mat.** v. 176, p. 569–574, 2010.