

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

JOSÉ MAURÍCIO ALDIGHERI GRIGOROVSKI JÚNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS
PARA SEREM UTILIZADOS COMO FOTOCATALISADORES NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

RIO DE JANEIRO

2019

JOSÉ MAURÍCIO ALDIGHERI GRIGOROVSKI JÚNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS
PARA SEREM UTILIZADOS COMO FOTOCATALISADORES NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTES**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de bacharel em Química
com Atribuições Tecnológicas

Orientadora:

Professora Marta Eloísa Medeiros

Colaborador:

Professor Francisco Manoel dos Santos
Garrido

RIO DE JANEIRO

2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe guerreira, Juvanete, que me guiou desde pequeno para seguir um caminho de instrução e educação;

Dedico aos meus irmãos, Leandra, Maria Clara e João Marcos, que continuamente me mostraram e ensinaram a olhar para as coisas de outra perspectiva e, também, por serem exemplos de inconformados, sempre dispostos a mudar as coisas para melhor;

Dedico a minha namorada, Luiara, pelo carinho, compreensão e apoio somados ao amor e companheirismo que compartilhamos e pela paciência que ela teve durante a escrita deste trabalho que, por fim, chega ao seu fim.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Marta e Chico pela orientação que me foi dada e pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa, desde a IC até o término do TCC, possibilitando adquirir novos conhecimentos ao longo de todo o projeto;

A banca de avaliação do TCC, por aceitarem o convite e compor a banca de defesa deste trabalho;

A todos os outros professores da UFRJ que dentro e fora da sala de aula contribuíram para a minha formação profissional e pessoal, possibilitando que eu chegasse onde estou e que eu possa continuar a minha caminhada;

Aos amigos que acompanharam minha caminhada e trajetória pela faculdade, de perto ou mesmo de longe. Nomes não caberiam aqui... Mas seria injusto se não coubesse;

Aos grandes amigos do CPII, Pedro e Eduardo, que antes e depois do Ensino Médio foram e continuam sendo grandes pilares de amizade em minha vida;

Aos amigos do trem e do CPII, Jéssica, Larissa Osório, Larissa Oliveira, Matheus, Leonardo, Daiane, Catharine e Hellen que mesmo após o fim do Ensino Médio continuaram se reencontrando com certa frequência, pois amam comer pastel;

Ao resto do quarteto, Bruno, André e Marcus, cujos desafios e sonhos compartilhados nos ajudaram a trilhar cada um de nossos caminhos atuais;

A todos os amigos da UFRJ. Dentre eles, Vinício, Diogo, Dani Rosa, Sansoldo, Dudu Proença, Júlia, Luiza, Júlio, Kelly, Diego, Anna Paula, Pedro Fernandes, Fernanda, Matheus, Camila, Ronaldo, Nayanna, Cauê, Laryssa, Priori, Elisa, Lucas Barros, Mariana Mari, Anderson Pew, Aninha, Juvenal, Patrícia, Vogel, Karol, Lessa, Geisa, Jaime,... e tantos outros que me ajudaram durante essa trajetória e que sem eles, certamente, essa trajetória seria extremamente mais difícil, árdua e entediante do que foi;

Aos amigos brasileiros do CsF, Alex, Felipe, Fians, Bárbara, Léo, Ébio, Roberto, entre outros os quais ao longo de um ano de convívio, problemas, alegrias e dilemas, nos fizeram unir e gerar grandes amizades – que na época era mais como uma família coesa – incluindo amigos internacionais como, Matteo, Zhang, Jenny, Nil, Alice, Rida, Vera, Ryo, Yerin, Mohammed, Takaya, Karina, entre outros que estiveram lá também como amigos ou parte dessa família coesa;

Aos grandes amigos, Lucas Gil, Raissa, Tiago e Thássio, que mostraram que convívio diário não é necessário para a construção de uma grande amizade;

À família da minha namorada, Silvana, Thiago, Rafaela, Jacques e Gláucia por também estarem presentes ao longo dessa jornada no fim da faculdade;

Ao CNPq, pelo apoio e incentivo à pesquisa;

E a todos que de forma direta ou indireta colaboraram para a conclusão deste trabalho.

EPÍGRAFE

“Diante desta realidade assombrosa, que através de todo o tempo humano deve ter parecido uma utopia, nós, os inventores de fábulas que acreditamos em tudo, nós sentimos no direito de acreditar que ainda não é demasiado tarde para nos lançarmos na criação da utopia contrária. Uma nova arrasadora utopia da vida, onde ninguém possa decidir pelos outros até mesmo a forma de morrer, onde de verdade seja certo o amor e seja possível a felicidade, e onde as estirpes condenadas a cem anos de solidão tenham, enfim e para sempre, uma segunda oportunidade sobre a terra.”

Gabriel García Marquez

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.”

Isaac Newton

“ - Aceita mais açúcar no café, professor?

- Não, não... De doce, já basta a vida!”

Diálogo entre dois professores da UFRJ

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS PARA SEREM UTILIZADOS COMO FOTOCATALISADORES NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES

ALUNO: José Maurício Aldighieri Grigorovski Júnior

ORIENTADORA: Marta Eloísa Medeiros. DQI - Instituto de Química, UFRJ

COLABORADOR: Francisco Manoel dos Santos Garrido. DQI - Instituto de Química, UFRJ

DATA DA DEFESA: 21/02/2019

PALAVRAS-CHAVE: Vulcan. Adsorção de Corantes. γ -Fe₂O₃. Compósito. Reação Foto-Fenton. Fotocatálise.

Um dos principais problemas das indústrias têxteis está associado ao descarte de rejeitos contendo resíduos de corantes sintéticos. A remoção desses corantes pode ser realizada pelo método da adsorção utilizando materiais com elevada capacidade adsorptiva. Entretanto, a separação do corante adsorvido do meio é um processo difícil. Dessa forma, preparar óxidos magnéticos, como o γ -Fe₂O₃, seria uma interessante escolha que permitiria essa separação. A decomposição térmica de precursores como oxalatos e tartaratos é uma rota interessante para se preparar esses materiais. Quando aquecidos a 300°C, tanto o oxalato de ferro (II) quanto o tartarato de ferro (II) geram γ -óxido de ferro (III), que apresenta a propriedade magnética. Deste modo, neste trabalho, sintetizamos compósitos com diversas razões m/m Vulcan/ γ -Fe₂O₃ pelo método do precursor, calcinando a mistura mecânica Vulcan/precursor por 2h em cadinho de porcelana, ao ar e, caracterizamos os compósitos pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e difração de raios-X (DRX). Os compósitos sintetizados na razão 1:1 de Vulcan/ γ -Fe₂O₃ com os diferentes precursores foram selecionados para realizar testes de adsorção com o corante azul de metileno (AM) e avaliados pelo Índice de Azul de Metileno (IAM). O IAM alcançado dos compósitos sintetizados em apenas 10 min de adsorção superam o IAM de vários materiais mais adsorptivos da literatura para este fim. Testamos, também, a possibilidade de regenerar os compósitos que chegaram ao limite de saturação por reações tipo-Fenton ou foto-Fenton, utilizando tratamento com H₂O₂ e luz (do sol/ de lâmpada comercial) e, pudemos observar que o corante é eficientemente degradado fotocataliticamente após o tratamento, uma vez que o compósito volta a adsorver novamente o azul de metileno.

Autorizamos a divulgação no Repositório Institucional da UFRJ-Pantheon.

Aluno: _____

Assinatura

Orientadora: _____

Assinatura

RESUMO

GRIGOROVSKI Jr., José M. A. Síntese e caracterização de compósitos magnéticos para serem utilizados como fotocatalisadores na degradação de corantes. 2019. 60 p. Trabalho de Conclusão de Curso. (Química em Atribuições Tecnológicas). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Um dos principais problemas das indústrias têxteis está associado ao descarte de rejeitos contendo resíduos de corantes sintéticos. A remoção desses corantes pode ser realizada pelo método da adsorção utilizando materiais com elevada capacidade adsortiva. Entretanto, a separação do corante adsorvido do meio é um processo de difícil. Uma possível solução para esse problema consistiria em utilizar um compósito com capacidade adsortiva alta que pudesse ser facilmente separado do meio, utilizando separação magnética.

Dentro deste contexto, pretendemos preparar compósitos de Vulcan-X (material altamente adsortivo) e óxidos magnéticos de ferro, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a partir da decomposição térmica de precursores de oxalatos e tartaratos de ferro (II). Neste trabalho, sintetizamos compósitos com diversas razões m/m Vulcan/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pelo método do precursor, calcinando a mistura mecânica Vulcan/precursor por 2h em cadinho de porcelana, ao ar e, caracterizamos os compósitos pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e difração de raios-X (DRX). Os difratogramas de raios-X permitiram que fosse confirmada que a fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ havia sido formada como fase principal na temperatura de 300°C para os compósitos sintetizados.

Os compósitos sintetizados na razão 1:1 de Vulcan/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com os diferentes precursores foram selecionados para realizar testes de adsorção com o corante azul de metileno (AM) e a capacidade adsortiva foi avaliada pelo Índice de Azul de Metileno (IAM). O IAM alcançado dos compósitos sintetizados em apenas 10 min de adsorção superam o IAM de vários materiais mais adsortivos da literatura para este fim, só não supera o IAM de um tipo de carvão ativado, mas este possui a desvantagem de não permitir que haja separação magnética.

Testamos, também, a possibilidade de regenerar os compósitos que chegaram ao limite de saturação por reações tipo-Fenton ou foto-Fenton, Neste estudo utilizamos tratamento do compósito saturado com H_2O_2 e luz (do sol/ de lâmpada comercial) e, pudemos observar que o corante é eficientemente degradado fotocataliticamente após o tratamento, uma vez que o compósito volta a adsorver novamente o azul de metileno.

Palavras-chave: Vulcan. Adsorção. Oxalato. Tartarato. Azul de Metileno. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Compósito. Reação Tipo-Fenton. Reação Foto-Fenton. Fotocatálise. Regeneração.

ABSTRACT

GRIGOROVSKI Jr., José M. A. Synthesis and characterization of magnetic compounds to be used as photocatalysts in the degradation of dyes. 2019. 60 p. Trabalho de Conclusão de Curso. (Química em Atribuições Tecnológicas). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

One of the main challenges of the textile industry is the disposal of wastes containing synthetic waste dyes. The removal of these dyes can be carried out by the adsorption method using materials with adsorbent capacity. However, separating this adsorbed dye could be a difficult process. A possible way to solve this problem consists using a suitable adsorbent, with high adsorptive capacity that could be easily separated, such as a magnetic composite.

In this context, we intended to prepare composites of Vulcan-X (highly adsorptive material) and magnetic iron oxides, γ -Fe₂O₃, from thermal decomposition of iron (II) oxalate and iron (II) tartrate precursors. In this work, we synthesized composites with several m/m Vulcan / γ -Fe₂O₃ ratios by the precursor method, calcining the Vulcan/ precursor mechanical mixture, for 2h in a porcelain crucible, and characterizing the composites by vibrational spectroscopy techniques in the infrared region (IR) and X-ray diffraction (XRD). The X-ray diffractograms allowed to confirm that the γ -Fe₂O₃ phase had been formed as the main phase at the temperature of 300 °C for the synthesized composites.

The composites were synthesized in the 1:1 ratio of Vulcan/ γ -Fe₂O₃ with different precursors and were adsorbed with methylene blue dye (MB) and the adsorptive capacity was evaluated by the Methylene Blue Number (MBN). The first 10 min of the composites' adsorption had MBN that exceeded the MBN of several more adsorptive materials of literature, with the exception of a type of activated carbon, but this one has the disadvantage of not allowing magnetic separation.

We also tested the possibility of regenerating the composites that reached the saturation limit by Fenton-type or photo-Fenton reactions. In this study, we treated the saturated composites with H₂O₂ and light (sunlight/ commercial lamp), and we could observe that the dye is efficiently degraded photocatalytically, since, after treatment with H₂O₂, the composite is again able to adsorb methylene blue.

Keywords: Vulcan. Adsorption. Oxalate. Tartrate. Methylene Blue. γ -Fe₂O₃. Composite. Fenton-Like Reaction. Photo-Fenton Reaction. Photocatalysis. Regeneration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do Azul de Metileno.....	16
Figura 2: Espectros de Absorção no UV-Vis do Azul de Metileno em diversas concentrações.....	17
Figura 3: Reação simplificada da síntese industrial do Azul de Metileno.....	17
Figura 4: Curva de magnetização da Fe_3O_4 , do $\gamma-Fe_2O_3$ e do $\alpha-Fe_2O_3$	26
Figura 5: Oxalato de ferro (II).....	27
Figura 6: Tartarato de ferro (II).....	27
Figura 7: Esquema da fotocatalise do material compósito através das reações tipo-Fenton/ foto-fenton.....	32
Figura 8: Difrátogramas dos Óxidos de Ferro obtidos após calcinação do oxalato de ferro (II) nas temperaturas: $300^\circ C$, $400^\circ C$, $500^\circ C$ e $700^\circ C$	35
Figura 9: Difrátogramas dos Óxidos de Ferro obtidos após calcinação do tartarato de ferro (II) nas temperaturas: $300^\circ C$, $500^\circ C$ e $700^\circ C$	36
Figura 10: Espectros de IV dos óxidos de ferro obtidos após calcinação do oxalato de ferro (II) nas temperaturas, em ordem de baixo para cima, respectivamente: A) $300^\circ C$, B) $500^\circ C$ e C) $700^\circ C$	37
Figura 11: Difrátogramas: Maghemita/ $\gamma-Fe_2O_3$ e Hematita/ $\alpha-Fe_2O_3$, respectivamente.....	37
Figura 12: Fe_2O_3 calcinado a $300^\circ C$ apresentando elevada magnetização na presença do imã de HDs de Nd.....	38
Figura 13: Difrátograma de raios-X do compósito 1:1 (m/m) Vulcan/ $\gamma-Fe_2O_3$ tendo o oxalato de ferro (II) como precursor.....	39
Figura 14: Espectros de absorção UV-Vis nas concentrações de Azul de Metileno de: 0,5 mg/L; 1 mg/L; 3 mg/L; 4 mg/L; 5 mg/L; 10 mg/L; 20 mg/L e 30 mg/L.....	41
Figura 15: Curva analítica de Absorvância versus concentrações de Azul de Metileno....	42
Figura 16: Comparação entre solução 60 mg/L de AM com e sem adição do compósito...	42
Figura 17: Gráfico de IAM (em mg/g) versus tempo de adsorção para o “carbon black” Vulcan.....	43
Figura 18: Gráficos de IAM (em mg/g) versus tempo de adsorção para o compósito 1:1 m/m tendo (A) oxalato como precursor e (B) tartarato como precursor.....	44
Figura 19: Experimento de regeneração do compósito por reação foto-fenton, onde: SR – alíquota de sobrenadante da solução de AM após adsorção do compósito e que não sofreu fotocatalise; 1, 2 e 3 – Alíquotas do sobrenadante da solução de AM após adsorção do compósito ; 1, 2 e 3 são os ciclos de adsorção do compósito regenerado.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de precursores, razões, temperatura de calcinação.....	31
Tabela 2 - Lista de compósitos com seus precursores, componentes, razões m/m, temperatura de calcinação e avaliação qualitativa de seu magnetismo.....	40
Tabela 3 – Relação tempo (em minutos) e IAM (em mg/g) para: (A) o Vulcan; (B) o compósito 1:1 tendo oxalato como precursor e (C) o compósito 1:1 tendo tartarato como precursor.....	43
Tabela 4 – Adsorventes e seus respectivos IAM.....	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 JUSTIFICATIVA	13
1.2 OBJETIVOS	14
1.2.1 Objetivo Geral	14
1.2.2 Objetivos específicos	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Corantes.....	15
2.1.1 Azul de Metileno.....	16
2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	17
2.2.1 Reação Fenton/ Tipo-Fenton.....	18
2.2.2 Reação Foto-Fenton.....	20
2.3 Adsorção.....	21
2.3.1 Carvão Ativado e “Carbon Black”	22
2.3.1 Caracterização dos materiais adsorventes.....	24
2.3.2.1 Índice de Azul de Metileno (IAM).....	25
2.4 Óxidos de Ferro.....	25
2.4.1 Precursores usados na síntese do γ -Fe ₂ O ₃	27
2.4.1.1 Oxalato de Ferro (II).....	27
2.4.1.2 Tartarato de Ferro (II).....	27
2.5 Compósitos.....	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 MATERIAIS	29
3.2 METODOLOGIA.....	30
3.2.1 Estudo do comportamento térmico dos compostos de ferro.....	30
3.2.2 Síntese dos compósitos pelo método do precursor.....	30
3.2.3 Estudo de Adsorção dos Materiais.....	31
3.2.4 Estudo preliminar da atividade fotocatalítica dos adsorventes.....	32
3.2.5 Medidas Físicas.....	33
3.2.5.1 Difractometria de Raios-X (DRX).....	33
3.2.5.2 Índice de Azul de Metileno (IAM).....	33
3.2.5.3 Espectroscopia do Infravermelho (IV).....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 Síntese e Caracterização.....	34
4.1.1 Óxidos de Ferro.....	34
4.1.2 Compósitos Vulcan/ γ -Fe ₂ O ₃	39
4.2 Construção da Curva Analítica.....	41
4.3 Testes de Adsorção	42
4.4 Estudo catalítico/ fotocatalítico do Material.....	45
4.4.1 Reação Tipo-Fenton.....	45
4.4.2 Reação Foto-Fenton.....	46
4.4.2.1 Estudo da fotocatalise do Vulcan.....	46
4.4.2.2 Estudo da fotocatalise nos compósitos.....	47
4.5 Fatores que causaram desagregação/ decomposição dos compósitos.....	48
5 CONCLUSÃO	49
6 TRABALHOS FUTUROS.....	51
REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

O valor da água e a importância do bom aproveitamento dos recursos hídricos são questões cada vez mais discutidas.

Os países de acordo com a Declaração Ministerial de Haia sobre Segurança Hídrica no Século 21 se comprometeram em tentar resolver questões como gestão das reservas de água próprias para consumo, impactos ambientais e acesso de água potável em qualidade e quantidade para todos (2º FÓRUM MUNDIAL DE ÁGUA, 2000).

Ainda assim, o relatório “O Direito à Água” da ONU, alerta que pelo menos 884 milhões de pessoas ainda não tinham acesso à água potável pelo mundo e que o aumento da urbanização e da poluição e a redução dos recursos hídricos são possíveis causas para essa situação (UNITED NATIONS OFFICE OF THE HIGH COMMISSIONER FOR HUMAN RIGHTS, 2010).

Segundo um relatório da Agência Nacional de Águas (ANA), 12% de toda a água potável do planeta se concentra no Brasil e mesmo assim, diversas pessoas sofrem problemas de escassez de água, principalmente na região Nordeste (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2009).

Da parte que é utilizada, cerca de 10% é utilizado pelo setor industrial, na qual um dos setores que mais utiliza a água em seus processos é a indústria têxtil.

Para produzir 1 tonelada de um produto têxtil é necessário consumir de 200 a 270 toneladas de água (BELTRAME, 2000). O efluente gerado após o processo industrial é rico em poluentes, uma vez que 90% dos produtos químicos utilizados são descartados (BELTRAME, 2000).

Parte desses produtos químicos descartados são corantes que se descartados sem tratamento podem gerar problemas como dificultar a passagem da luz para a fotossíntese das plantas aquáticas e também eutrofização (CARDOSO, 2012). Dessa forma, é necessário tratar este rejeito contendo corantes.

As técnicas mais comuns utilizadas no tratamento de rejeitos industriais são: ozonização; utilização de lodo ativado; floculação; e adsorção em materiais adsorventes como carvão ativado (CA) ou “carbon black”.

As principais vantagens de se utilizar esses adsorventes são o baixo custo de aplicação do material, não necessitar de uma grande área física para sua aplicação e o fato da adsorção desses materiais ser uma técnica relativamente rápida, tratando o efluente em um curto período de tempo. Dentre os tipos de carvão ativado (CA), o granular não é tão eficiente quanto o carvão ativado em pó, uma vez que uma certa massa de CA em pó possui uma área superficial muito maior que uma mesma massa de CA granular. E similar ao CA em pó, há também o “carbon black” Vulcan em pó que também possui elevada área superficial.

Por outro lado, o tratamento adsorptivo utilizando CA ou Vulcan tem como principal desvantagem a difícil separação do adsorvente em pó do sobrenadante, uma vez que esse material ficaria suspenso no meio.

Uma possível solução para esse problema consistiria em utilizar um material compósito com capacidade adsorptiva alta e que pudesse ser facilmente separado do meio utilizando separação magnética, por exemplo.

Este material, depois de saturado, poderia ser tratado, na presença de luz, com água oxigenada (H_2O_2) em reações foto-Fenton, assim como são tratados os rejeitos industriais (RUPPERT, 1993). Depois desse tratamento o material seria capaz de adsorver novamente, podendo assim ser reutilizado várias vezes (MURANAKA, 2010).

Dessa forma, neste trabalho realizou-se um estudo acerca da síntese de um material capaz de adsorver rejeitos industriais contendo corantes, facilmente recuperável por separação magnética e que possa ser regenerado após sua saturação, por reações foto-Fenton.

1.1. JUSTIFICATIVA

O processo de adsorção por adsorventes em estado sólido já é utilizado por indústrias, mas tem como principal problema o fato de o material ficar suspenso em solução, dificultando a sua separação do meio.

Levando em consideração esta dificuldade e a necessidade do setor industrial de utilizar materiais cada vez mais eficientes para o tratamento de efluentes, temos uma justificativa para a pesquisa realizada, uma vez que um compósito magnético com “carbon black” apresenta uma alternativa que facilitaria a separação do material de tratamento (fase

sólida) do sobrenadante e que poderia também recuperar sua capacidade de adsorção após saturação, gerando redução de custos na indústria.

1.2. OBJETIVO

1.2.1. Objetivos Gerais

Sintetizar e caracterizar compósitos magnéticos de óxido de ferro/"carbon black" Vulcan-X, a partir do método dos precursores. Avaliar a capacidade de adsorção e regeneração do compósito formado na presença do corante azul de metileno.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Estudar o comportamento térmico do oxalato e do tartarato de Fe (II), visando a preparação de óxidos de ferro (III) fase gama (γ -Fe₂O₃);
- Utilizar o oxalato e o tartarato de Fe (II) na síntese de compósitos de óxido de ferro (III)/ "carbon black" Vulcan;
- Caracterizar todos os materiais sintetizados por Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho (IV);
- Avaliar a capacidade de adsorção dos materiais sintetizados na presença do corante Azul de Metileno por Espectrometria de Absorção na região do Ultravioleta-Visível, verificando também a adsorção do "carbon black" Vulcan, avaliando o índice Azul de Metileno;
- Estudar a regeneração do compósito através de reações Tipo- Fenton ou foto-Fenton com água oxigenada comercial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Corantes

O segmento têxtil possui uma demanda considerável de água nos processos de produção, sendo responsável por gerar grandes volumes de águas residuais. Tal efluente industrial apresenta grande variedade no que diz respeito à composição, devido às impurezas das fibras, aos subprodutos formados nas diversas etapas de produção e de maneira especial, pelas macromoléculas complexas dos corantes utilizados que não se fixaram à fibra e são esgotados (ARAUJO 2009; SAHORA, 2013).

A indústria têxtil aparece em destaque, por gerar grandes volumes de efluentes, sendo que, estes, quando não devidamente tratados, acarretam sérios danos ao meio ambiente. Os efluentes têxteis trazem como característica, alta coloração, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento. A molécula do corante utilizado para coloração das fibras têxteis pode ser dividida em duas principais partes: o grupo cromóforo, que é um conjunto de porções da molécula responsáveis pela cor, e o grupo funcional, cuja estrutura é responsável pela fixação à fibra do tecido (SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E AMBIENTE, 2009; GUARATINI E ZANONI, 1999).

O procedimento moderno para o tingimento com corantes nas indústrias têxteis ocorre em várias etapas que são determinadas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com destino do material a ser tingido, considerações econômicas, dentre outras (SILVA, 2001). Para promover a coloração de tecidos, são utilizados vários corantes, tais como azul de metila, alaranjado de metila, azul de bromotimol, etc. Cabe aqui ressaltar a diferença entre corantes e pigmentos. Os pigmentos apresentam como característica, serem praticamente insolúveis no meio em que são aplicados. Já os corantes são aplicados em vários substratos, provenientes de um líquido, onde são parcialmente ou completamente solúveis (GUARATINI E ZANONI, 1999).

2.1.1. Azul de Metileno

Dentre os corantes, um dos mais utilizados em diversas aplicações é o Azul de Metileno (Figura 1). O corante Azul de Metileno (AM) ou Cloreto de Metiltionínio é um composto com fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3S$, com massa molecular de 319,85 g/mol e com ponto de fusão de 100~110°C (KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 1978).

O AM é um corante orgânico catiônico, bastante solúvel em água, utilizado como desinfetante, antisséptico e empregado ainda na verificação do nível de bactérias no leite, nas análises de ácido ascórbico, detergentes, percloratos e peróxidos, como fotossensibilizador (LONGHINOTTI, 1996). Também é utilizado em indústrias no tingimento de algodão, lã e papel (OLIVEIRA, 2013). Sólido, de cor verde escura, apresenta coloração azul em água (SALLEH, 2011).

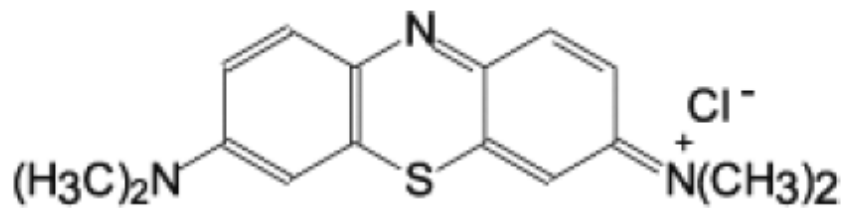


Figura 1: Estrutura do Azul de Metileno

Fonte: (BORGES, 2016)

A absorvância máxima de uma solução de Azul de Metileno ocorre em comprimento de onda máximo de 664~665 nm, mostrada no espectro de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) (Figura 2) (DUARTE E BATISTA, 2012).

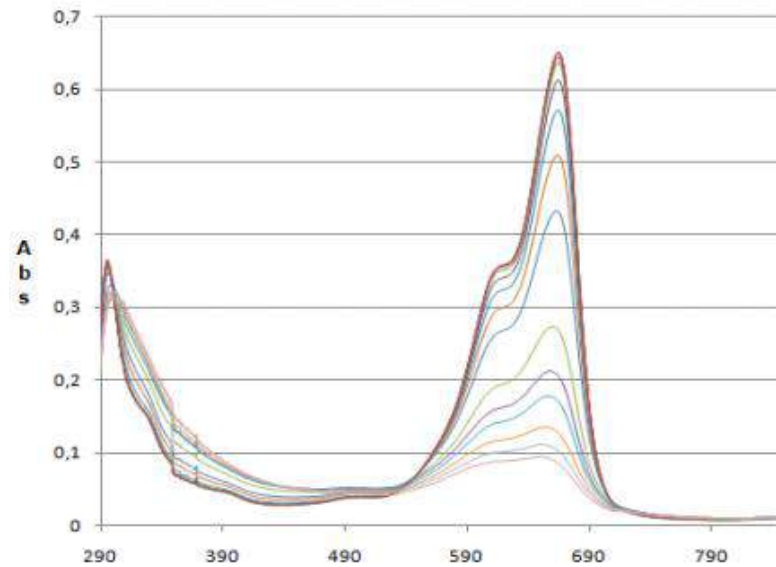


Figura 2: Espectros de Absorção no UV-Vis do Azul de Metileno em diversas concentrações
(Fonte: DUARTE E BATISTA, 2012)

A produção industrial de AM ocorre de acordo com a reação que ocorre em diversas etapas (Figura 3) (BERNETH, 2012).

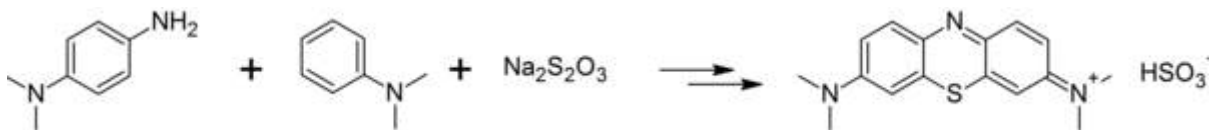


Figura 3: Reação simplificada da síntese industrial do Azul de Metileno
(Fonte: BERNETH, 2012)

2.2. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Devido à presença de diversas substâncias recalcitrantes e tóxicas em inúmeros tipos de efluente, a comunidade científica e industrial tem buscado cada vez mais novas técnicas de

tratamento. É nesse contexto que surgem como alternativa os Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os POAs baseiam-se em processos químicos capazes de produzir mudanças na estrutura química dos contaminantes através do uso de espécies intermediárias geradas *in situ*, principalmente os radicais livres hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são altamente reativos e oxidantes. Os radicais hidroxila, cujo potencial de redução é muito elevado, atuam de forma não seletiva e possibilitam a degradação de inúmeros contaminantes orgânicos tóxicos e biorrecalcitrantes (compostos orgânicos de difícil degradação, hidrofóbicos, e bioacumulativos que normalmente apresentam alta estabilidade química, fotoquímica e taxa de biodegradação muito lenta), independentes da presença de outros compostos e em tempos relativamente curtos (BOTTREL, 2012).

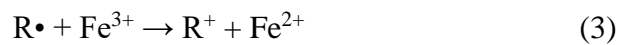
Nos processos convencionais como adsorção, coagulação e floculação, ocorre a transferência de fase do poluente reagente, já nos POAs ocorre a degradação parcial ou total da matéria orgânica. Ao final de um processo oxidativo avançado, deseja-se a mineralização da matéria orgânica, ou seja, sua conversão em dióxido de carbono, água, íons e, algumas vezes, mesmo que não ocorra a mineralização, a conversão a subprodutos com menor toxicidade é alcançada.

Os radicais hidroxila podem ser gerados de três maneiras distintas: pela combinação de oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2); por catalisadores como íons metálicos ou fotocatalisadores; e irradiação, como ultravioleta, ultrassom e feixe de elétrons. Quando há presença de catalisadores sólidos, os processos são chamados heterogêneos. Caso contrário, são denominados de homogêneos (PASQUALINI, 2010). Alguns dos principais sistemas de POA são as reações de ozonização, reação Fenton, reação tipo-Fenton, reação foto-Fenton, entre outras.

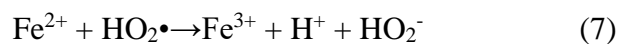
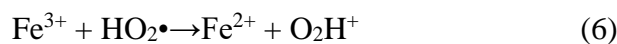
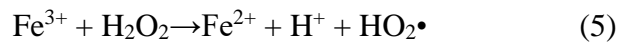
2.2.1. Reação Fenton/ Tipo Fenton

Em 1876, H.J.H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio e íons Fe^{2+} . Utilizando esse reagente, muitas moléculas orgânicas eram facilmente oxidadas sem recorrer a condições exaustivas de temperatura e pressão ou equipamentos complexos (CASTRO, 2001). O processo Fenton é

baseado na transferência de elétrons entre o peróxido de hidrogênio e íon ferroso. O que ocorre é uma reação de catálise homogênea, onde são produzidos os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que podem degradar diversos compostos orgânicos (ROCHA, 2014). A decomposição catalítica em meio ácido do peróxido de hidrogênio pelos sais de ferro ocorre segundo as reações 1 a 4 (ROCHA, 2014):



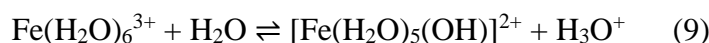
Embora muitas outras reações ocorram no sistema, é a reação 1 que é conhecida como a reação de Fenton. Em meio aquoso existem reações secundárias que ocorrem entre a mistura de ferro com peróxido de hidrogênio, elas estão representadas nas reações de 5 a 8:



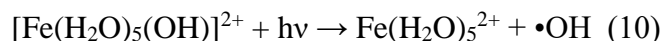
A contribuição indireta para o aporte de radicais hidroperoxila no sistema advém da reação 5, conhecida como reação tipo Fenton (Fenton-like). A regeneração do Fe^{2+} está descrita pelas reações 6 e 7, são elas que dão sustentabilidade a todo o processo. A passagem de Fe^{2+} a Fe^{3+} e vice-versa ocorrerá continuamente no sistema, a não ser que reações adicionais formem óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro. O efeito inibitório na degradação dos poluentes pode ocorrer mediante excessiva concentração de peróxido de hidrogênio, conforme mostrado na reação 8, que representa o sequestro de hidroxilas por parte do H_2O_2 . (ROCHA, 2014)

2.2.2. Reação Foto-Fenton

A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido foi verificada na década de 1950, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de $\bullet\text{OH}$, responsáveis pelas reações de oxidação (NOGUEIRA, 2007). A geração de $\bullet\text{OH}$ a partir da fotólise de espécies de Fe(III) foi também observada em processos de oxidação em água atmosférica e em ambientes aquáticos, considerado responsável pela oxidação de hidrocarbonetos em águas superficiais (NOGUEIRA, 2007). Em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos, como por exemplo o $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em pH 0, quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. O primeiro equilíbrio de hidrólise está representado na reação 9:



Quando complexos de Fe(III) são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT), que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante (reação 10), formando radical hidroxila (NOGUEIRA, 2007). O radical hidroxila também é formado na reação de fotólise do H_2O_2 (reação 11) (RUPPERT, 1993):



O Fe^{2+} gerado durante a irradiação reage com o peróxido de hidrogênio dando sequência à reação de Fenton (reação 1), enquanto os radicais hidroxila formados contribuem nas reações 2 e 4. Neste contexto, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado. A utilização de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na presença de peróxido de hidrogênio sob irradiação é

chamada de reação foto-Fenton. Este efeito positivo da luz sobre a reação de degradação foi atribuído à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} que, por sua vez, reage com H_2O_2 dando prosseguimento à reação de Fenton.

2.3. Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (MEZZARI, 2002). A adsorção pode ocorrer tanto por mecanismos físicos como por mecanismos químicos (MEZZARI, 2002).

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação.

Na adsorção química, ou quimissorção, há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Por esta razão, somente a adsorção física é apropriada a uma operação cíclica. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida, ou seja, uma monocamada (MEZZARI, 2002).

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua capacidade de adsorção. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorvato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais

facilidade em difundir-se para o interior do sólido, e conseqüentemente a adsorção é maior (MEZZARI, 2002).

2.3.1. Carvão Ativado e “Carbon Black”

O carvão ativado (CA) é um material formado a partir do tratamento físico ou químico de resíduos ou outras fontes com elevado teor de carbono como cascas de maçã (MARÍN, 2015), cascas de arroz (SHARMA, 2011), cascas de coco ou carvão, sendo estes dois últimos os mais utilizados pelas indústrias (YAĞMUR, 2008). Visando a redução de custos em algumas situações, os próprios resíduos por vezes são utilizados nos processos adsorptivos de tratamento de efluentes (SHARMA, 2011). Ainda assim, o carvão ativado é o material mais utilizado e que possui maior capacidade de adsorção (DALLAGO, 2005).

A capacidade de adsorção de cada tipo de CA dependerá do material de partida e do método de preparação, tendo como resultado principal materiais com porosidades e regiões superficiais distintas (YAĞMUR, 2008). Estas condições são determinantes, uma vez que a área pode variar entre 80 m²/g a 1200 m²/g. Além disso, o CA apresenta características de um bom adsorvente como seletividade, resistência mecânica, inércia química, eficiência e, preferencialmente, ser de baixo custo e poder regenerar suas propriedades adsorptivas após sua saturação (através da reversão da adsorção, a dessorção) (ROCHA, 2006). Tais parâmetros podem ser modificados, tendo como resultado diversos tipos de carvão com diversas características, incluindo a maior ou menor área de adsorção. (ROCHA, W.D., 2006). E, como a área interna é variável, pode-se caracterizá-la como sendo um macroporo (acima de 50 nm), um mesoporo (2 nm a 50 nm) ou um microporo (inferior a 2 nm) – grupo no qual os carvões ativados se encontram (ROCHA, 2006).

Além disso, devido à sua larga aplicação, esses materiais adsorventes possuem reconhecida produção mundial de aproximadamente 400.000 ton./ano (GOMES, 2010). O carvão ativado é utilizado não só como adsorvente, mas também como catalisador ou suporte. Na área de tratamento de efluentes, o carvão ativado é usado na adsorção em fase líquida na adsorção de moléculas orgânicas que são responsáveis por causar sabor, odor e toxicidade (SOUZA, 2010).

A principal característica que torna o carvão ativado um material diferencial é a sua alta superfície interna localizada dentro de uma rede de poros estreitos, na qual grande parte

do processo de adsorção ocorrerá. O tamanho e a forma dos poros são fatores que influenciam na adsorção seletiva através do efeito de peneira molecular (GOMES, 2010).

No Brasil, os precursores mais utilizados para a produção de CA são madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, osso e casca de coco. Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente realizada na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 a 800°C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900°C (DI BERNARDO, 2005). A carbonização tem a finalidade de remover material volátil da matéria-prima e criar uma estrutura porosa inicial, e o resultado dessa etapa depende, principalmente, da temperatura fixada, tempo de carbonização, taxa de aquecimento, temperatura final de aquecimento e fluxo de gás inerte. A reatividade do material carbonizado cresce com o aumento do conteúdo de carbono no material utilizado (DI BERNARDO, 2005).

Os métodos mais aplicados na preparação de carvão ativado são a ativação física e ativação química. A ativação física consiste em tratamentos térmicos, com temperaturas relativamente elevadas, utilizando fluido inerte por períodos prolongados. Já na ativação química, utilizam-se agentes químicos para, na etapa de pirólise, promover a ativação do material precursor (FOO e HAMEED, 2011).

Os carvões ativados têm sido frequentemente utilizados no controle da poluição ambiental, como adsorvente para remoção de compostos orgânicos e espécies tóxicas de efluentes industriais. Íons metálicos em efluentes contaminados podem ser acumulados por microorganismos, flora e fauna aquática, e através dos alimentos chegarem à cadeia alimentar, resultando em problemas de saúde para os seres humanos. Existem várias técnicas utilizadas para remover os íons metálicos, incluindo precipitação, adsorção de troca iônica, separação por membranas e osmose reversa. A adsorção de carvão ativado é uma das mais eficazes técnicas para a remoção de íons metálicos de águas residuais. Diferentes parâmetros, tais como o tipo de carvão ativado e características físico-químicas dos efluentes a serem tratados vêm influenciando o desempenho do adsorvente no processo. (DE LIMA, 2010).

As tecnologias convencionais, tais como a adsorção em carvões ativados (CAs) e extração de íons utilizando resinas poliméricas orgânicas podem ser usadas no tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de íons metálicos. Devido à sua grande capacidade de adsorção de poluentes, CAs são os adsorventes mais eficazes, e, se o sistema de sorção é

adequadamente projetado, resultam em uma boa qualidade dos efluentes tratados, com concentrações dentro dos limites legais (SANCEY, 2010). No entanto, devido ao seu alto custo, a sorção de CAs é empregada com mais frequência para a remoção de compostos orgânicos ao invés de metais (SANCEY, 2010).

A busca pelo desenvolvimento da produção de novos carvões a partir de diferentes matérias-primas, objetiva minimizar a relação custo/benefício. Por isso diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de se obter os adsorventes de matéria-prima de baixo custo originada, sobretudo, de resíduos agrícolas e rejeitos industriais (ROCHA, 2006).

Muito similar aos carvões ativados, o “*carbon black*” ou negro de fumo ou negro de carbono são muito similares aos carvões ativados, uma vez que também possuem elevada área superficial, ainda que sintetizados a partir de outros produtos como gases e líquidos ricos em hidrocarbonetos, derivados de petróleo (IVIE, 1988) ou ainda do bagaço de cana (VASCONCELOS, 2010). Entretanto, um diferencial que muitas vezes favorece a sua escolha entre os CAs é o fato dos “*carbon black*” possuírem boa condutividade elétrica, sendo amplamente utilizados como eletrocatalisadores, nos quais o Vulcan XC 72R é o material mais usado (LÁZARO, 2011).

2.3.2. Caracterização dos materiais adsorventes

As principais características dos adsorventes dependem da origem do precursor e do tipo de ativação (física ou química). A eficiência da adsorção é atribuída a diversos fatores, tais como: área da superfície específica, tamanho e estrutura dos poros, reatividade dos diferentes componentes do material, características do adsorvato (tamanho, massa molar e grupos funcionais das moléculas) dentre outros (DI BERNANDO, 2005).

Neste trabalho, os materiais adsorventes foram caracterizados avaliando a adsorção nesses materiais através do cálculo de seus IAM (Índice de Azul de metileno).

2.3.2.2 Índice de Azul de Metileno (IAM)

Diversos parâmetros podem ser usados para descrever a capacidade adsorptiva dos adsorventes. A capacidade adsorptiva dos adsorventes pode ser usada para avaliar a porosidade do material através da utilização de compostos tais como iodo (indicando microporosidade), melão (indicando macroporosidade) e azul de metileno (indicando mesoporosidade). O Índice de Azul de Metileno (IAM), por exemplo, expressa a quantidade de azul de metileno, em massa, que é adsorvida em determinada massa de adsorvente sob condições específicas. O IAM fornece uma indicação da capacidade de determinado adsorvente em adsorver moléculas com dimensões similares à do azul de metileno (MOLETTA, 2011).

2.4. Óxidos de Ferro

O óxido de ferro III fase gama - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - (maghemita, sistema cristalográfico cúbico) foi amplamente utilizado em fitas de gravação magnética no século XX e na síntese de ferritas. A ferritização é o processo de formação de ferritas, que são compostos com estrutura $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ (como a magnetita - $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ - de sistema cristalográfico cúbico) e ocorre em temperaturas menores que 800°C . Esse processo é facilitado quando a fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é usado ao invés da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita, sistema cristalográfico trigonal), que não possui atividade magnética (magnetismo fraco/ antiferrimagnético) como reagente (RAO, 1974).

O comportamento magnético desses óxidos pode ser visto na Figura 4, no qual a magnetização desses óxidos varia com o aumento do campo magnético externo. Nessa Figura, a magnetização da maghemita e da magnetita alcança valores duas ordens de grandeza maiores que a hematita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

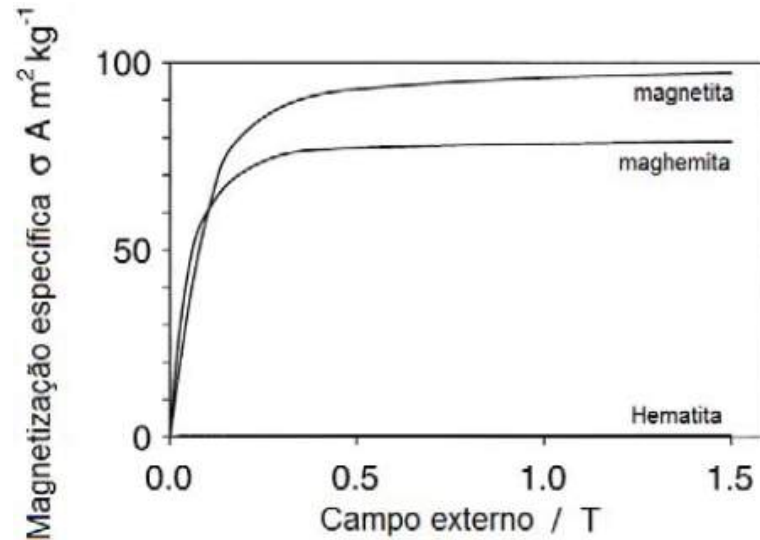


Figura 4: Curva de magnetização da magnetita (Fe_3O_4), da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Fonte: (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003)

Diversos compostos da família dos espinélios (AB_2O_4 - A e B representando cátions metálicos) possuem propriedades magnéticas (MATTHEW e JUANG, 2007). Estruturalmente, a maghemita e a magnetita podem ser considerados espinélios. Enquanto o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é um espinélio com vacância ordenada ($\text{Fe}^{3+} [\square_{1/3} \text{Fe}_{5/3}^{3+}] \text{O}_4$) a magnetita (Fe_3O_4) tem a estrutura de um espinélio inverso ($\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}] \text{O}_4$) (RAO, 1974).

Além disso, a maghemita vem sendo cada vez mais estudada, uma vez que mantém sua estabilidade em condições químicas agressivas (valores variados de pH) e também por possuir propriedades magnéticas ótimas para uso como um sorvente magnético, bem como componente de nanocompósitos magnéticos em pesquisas biomédicas (KRASIL'NIKOV, 2018).

As propriedades magnéticas do $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dependem fortemente da rota química (tipo de atmosfera em que a termólise ocorre, por exemplo) e do histórico de sua formação (complexos de ferro com diferentes ligantes orgânicos podem ser utilizados como precursores nessas sínteses) (KRASIL'NIKOV, 2018).

2.4.1. Precursores usados na síntese do γ -Fe₂O₃

2.4.1.1. Oxalato de Ferro (II)

O oxalato de ferro (II) (Figura 5) é um dos sais de ferro com ligantes orgânicos que tem fórmula estrutural FeC₂O₄ contendo traços de umidade, se decompõe a ~300°C produzindo γ -Fe₂O₃, o qual pode ser caracterizado por difração de raios-X e medições de histerese magnética (RAO, 1974).

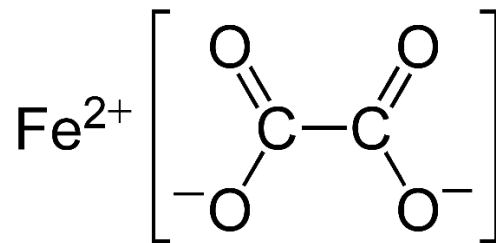


Figura 5: Oxalato de Ferro (II)

Fonte: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9f/Fe%28C2O4%29-2D-ionic.png>

2.4.1.2. Tartarato de Ferro (II)

O tartarato de ferro (II) (Figura 6) é um sal de ferro (II) com ânion orgânico que pode ser também utilizado como precursor na síntese do γ -Fe₂O₃. O tartarato de ferro (II) aparece na literatura em estudos envolvendo, por exemplo, a sua síntese e a realização de caracterização através de análises de infravermelho e análise termogravimétrica (JOSEPH, 1997).

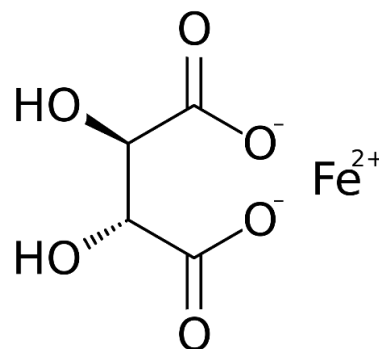


Figura 6: Tartarato de Ferro (II)

Fonte: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/a5/Ferrous_tartrate.svg/1200px-Ferrous_tartrate.svg.png

2.5. Compósitos

De maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo um material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem de tal forma que é obtida uma melhor combinação de propriedades. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes, tendo assim uma interface distinta (CALLISTER JR., 2001; MALLICK, 1993).

As propriedades do compósito dependem da matriz, do reforço e da camada limite entre os dois, chamada de interface. Dessa forma, há muitas variáveis a considerar ao projetar um compósito: o tipo de matriz (metálica, cerâmica e polimérica), a interface matriz-reforço (ligação adesiva), o tipo de reforço (fibras ou partículas), a geometria do reforço (forma, tamanho, distribuição e orientação) e as proporções relativas (matriz e reforço). Todas essas variáveis devem ser cuidadosamente controladas a fim de produzir um material estrutural otimizado para as circunstâncias sob as quais será usado (GIBSON, 1994). A interface matriz-reforço, por exemplo, desempenha um papel importante nas propriedades desses materiais. O limite de resistência à ruptura ou a desagregação do compósito depende, em um alto grau de magnitude, da ligação adesiva, essencial para minimizar a chance de desagregação ou ruptura do compósito (CALLISTER JR., 2001).

Uma das sínteses de materiais muito estudada na literatura é a que combina um material magnético e um material adsorvente, como por exemplo a síntese do compósito de óxido de grafeno (GO) – atua como adsorvente – e magnetita – material magnético (NAMVARI, 2014). Esse material compósito combinou as propriedades de seus constituintes: magnetismo e uma alta capacidade de adsorção elevada adsorvendo corantes como azul de metileno e vermelho do congo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais e métodos utilizados ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Química de Materiais Avançados (LQMA), as medidas físicas de espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) foram realizadas no Laboratório de Multiusuários do Departamento de Química Inorgânica e, a difração de Raios-X (DRX) foi realizada no Laboratório de Catálise e Energia Sustentável, todos associados ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), campus Fundão.

3.1. Materiais

Os precursores dos óxidos de ferro (III) utilizados neste trabalho foram: oxalato de ferro (II), tendo sido sintetizado pela rota que utiliza sal de Mohr $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ e ácido oxálico (RAJ, 2009); e tartarato de ferro (II), sintetizado pela rota que utiliza ácido tartárico e carbonato de ferro (II) (VENKATARAMAN, 1989). Esses precursores dos óxidos de ferro (III) foram sintetizados na disciplina de Química Inorgânica Experimental I do Instituto de Química, UFRJ, partindo de reagentes com elevada pureza (P.A.).

O adsorvato utilizado nas reações de adsorção foi o azul de metileno comercial 1% (10.000 mg/L) da ADV farma, do qual preparou-se soluções estoque de 300 mg/L e 200 mg/L. A partir dessas soluções, preparou-se todas as amostras utilizadas nos experimentos de adsorção e na curva de calibração da espectroscopia UV-Vis. As soluções de trabalho foram obtidas por diluição da solução estoque. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

Os adsorventes utilizados foram o “carbon black” Vulcan-X (Vulcan XC-72R, CABOT CORPORATION, 2004), a partir de agora denominado Vulcan, e os compósitos sintetizados neste trabalho.

3.2. Metodologia

3.2.1. Estudo do comportamento térmico dos compostos de ferro

Oxalato de ferro (II) e tartarato de ferro (II) foram calcinados em mufla por duas horas em cadinho de porcelana nas temperaturas 300, 400, 500 e 700°C. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

3.2.2. Síntese dos compósitos pelo método do precursor

A partir do estudo do comportamento térmico dos precursores seguiu-se a síntese dos compósitos. Foram realizadas misturas estequiométricas nas proporções m/m de 1:1, 1:2, 2:1, 3:1 e 4:1 entre o Vulcan (previamente seco em estufa por 1h) e o precursor do óxido de ferro (II) em graal de ágata, sendo utilizado etanol absoluto para facilitar a homogeneização. A mistura mecânica foi transferida para cadinho de porcelana e levada para aquecimento em mufla por duas horas em atmosfera de ar. A mufla se encontrava a temperatura ambiente e era aquecida até a temperatura desejada e depois resfriada naturalmente até a temperatura ambiente e a amostra retirada.

Em algumas reações foram realizadas variações na metodologia de aquecimento das misturas mecânicas em mufla, sendo denominada choque térmico. Nesta metodologia, a mufla era aquecida até a temperatura desejada, a amostra era inserida na mesma, permanecia por duas horas e retirada imediatamente após decorrido este tempo.

Outras reações eram realizadas, tendo como variação na metodologia a adição de água destilada ao cadinho com o material a ser calcinado.

Para os compósitos sintetizados, o precursor, as temperaturas, as proporções estequiométricas e as variantes na metodologia podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1: Compósitos sintetizados: precursor usado, temperaturas de síntese, proporções estequiométricas Vulcan/Precursor e variantes na metodologia

PRECURSOR	Razão Vulcan: Precursor (m/m)	Temperatura (°C)	Variações na metodologia
Oxalato de Ferro (II)	01:01	300	
	01:02	300	
	02:01	300	
	03:01	300	
	04:01	300	
	01:01	200	
	01:01	250	
	01:01	250	H ₂ O
	01:01	300	H ₂ O
	01:01	300	Choque Térmico
	01:01	300	H ₂ O + Choque Térmico
Tartarato de Ferro (II)	01:01	300	

3.2.3. Estudo de Adsorção nos Materiais

Realizou-se um teste preliminar para verificar o potencial de adsorção do Vulcan no corante azul de metileno (AM), utilizando para este teste, 150 mg de Vulcan e 100 mL de uma solução de 60 mg/L de AM.

Para avaliar o potencial adsorptivo dos compósitos sintetizados, selecionamos os compósitos com maior caráter magnético, nos quais verificou-se o Índice de Azul de Metileno (IAM) destes materiais utilizando a espectroscopia na região do UV-Vis. Uma solução de AM de concentração ~200 mg/L foi utilizada. No teste com Vulcan, o volume de solução de AM foi de 70 mL e no teste com os compósitos o volume foi de 50 mL. As massas utilizadas de Vulcan e dos compósitos utilizados foram fixadas em 50 mg. Todos os estudos foram realizados em temperatura ambiente.

Nestes testes, a massa de adsorvente foi depositada no fundo de um béquer, ao qual foi adicionado a solução de AM. Imediatamente antes da adição e de 10 em 10 min, uma alíquota de 1 mL era retirada da solução, diluída até 4 mL, transferida para uma cubeta e levada para o espectrofotômetro que gerou o espectro de absorção UV-Vis da alíquota associado ao tempo em que ela foi retirada da solução.

3.2.4. Estudo preliminar da atividade fotocatalítica dos adsorventes

Após os testes de adsorção, ao meio reacional contendo os compósitos saturados com AM foi adicionado 10 mL da solução 0,88 M de H_2O_2 (água oxigenada 10 volumes). A massa de adsorvente foi fixada em 50 mg e a adsorção realizada em temperatura ambiente, sem irradiação – sendo esta uma reação tipo-Fenton -, ou sob irradiação solar por três horas consecutivas (das 13 h da tarde às 16 h da tarde no mês de Novembro) ou sob irradiação de uma lâmpada de LED comercial (15 W) por 5 horas – sendo ambas reações foto-Fenton. Após adicionado ao meio reacional, a H_2O_2 apresentava uma concentração de 0,15 M com a diluição. O esquema da metodologia pode ser visualizado na Figura 7.

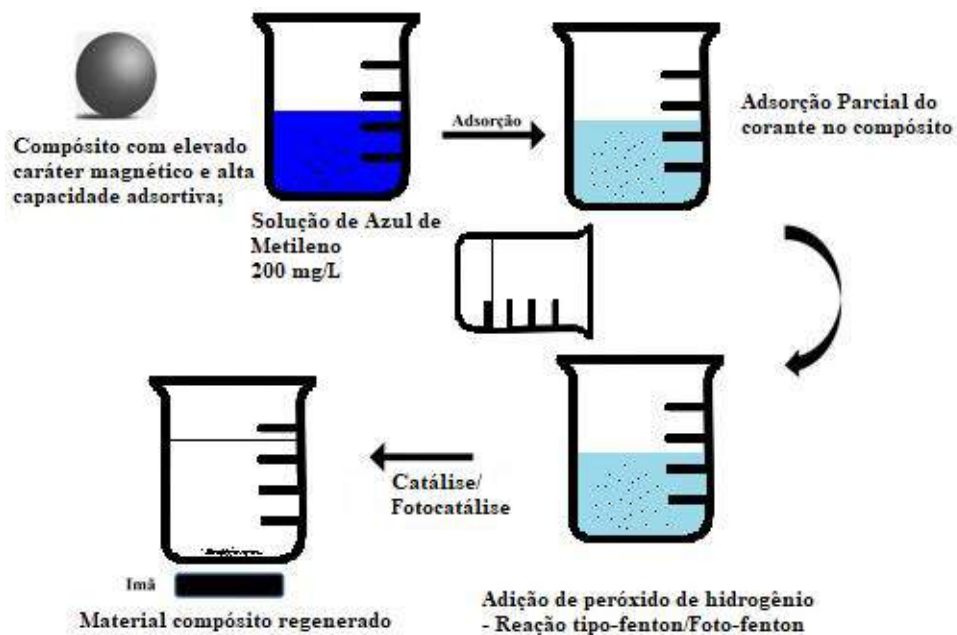


Figura 7: Esquema da fotocatalise do material compósito através das reações tipo-Fenton/ foto-Fenton

3.2.5. Medidas Físicas

3.2.5.1. Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos com um difratômetro de Raios X Rigaku. As análises foram obtidas utilizando radiação Cu K α , de $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 20 mA e tensão de 40 kV. A variação angular empregada foi de 5° a 80°. A velocidade da corrida foi de 10 graus por minuto, com um intervalo de medida de 0,02 graus.

3.2.5.2. Índice de Azul de Metileno (IAM)

O IAM pode ser calculado através dos espectros UV-Vis, uma vez que relacionam Concentração e Absorvância, seguindo a lei de Lambert-Beer. Os espectros de UV-Vis foram obtidos em um aparelho Shimadzu UV-2600.

As medidas de absorvância foram feitas no comprimento de onda máximo do corante AM (664 nm). A quantidade do corante AM adsorvida pelos adsorventes foi calculada pela aplicação da equação A:

$$\text{IAM} = [(C_0 - C_f) \cdot V] / m \quad (\text{A})$$

Nessa equação, IAM é a quantidade adsorvida do corante pelo adsorvente (mg/g), C₀ e C_f são correspondentes as concentrações inicial e final do corante (mg/L), m é a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução do corante em contato com o adsorvente (L).

3.2.5.1. Espectroscopia de Infravermelho (IV)

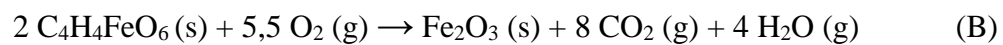
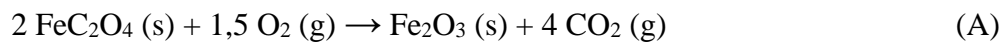
Os espectros na região IV foram obtidos com um aparelho Nicolet 6700-FTIR na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 acumulações, utilizando-se pastilha de KBr.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e Caracterização

4.1.1. Óxidos de Ferro

Os óxidos de ferro foram obtidos pela calcinação em mufla do oxalato de ferro (II) e do tartarato de ferro (II), sendo descritas pelas reações A e B (RAO, 1974; DIEFALLAH, 2002; JUBB e ALLEN, 2010).



A calcinação ocorreu em diferentes temperaturas afim de se analisar a formação da fase γ -Fe₂O₃. Os produtos da calcinação para os diferentes precursores usados foram caracterizados por DRX (Figuras 8 e 9) e por IV (Figura 10).

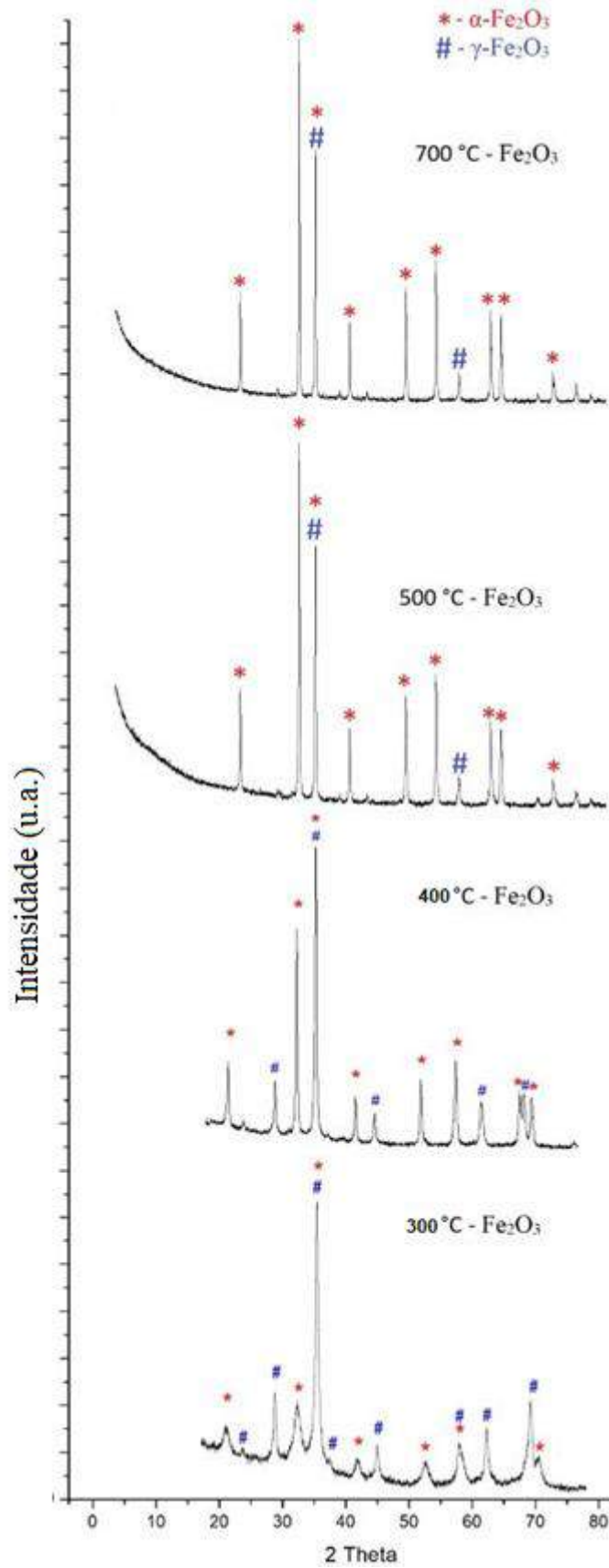


Figura 8: Difratomogramas dos Óxidos de Ferro obtidos após calcinação do oxalato de ferro (II) nas temperaturas: 300°C, 400° C, 500° C e 700° C

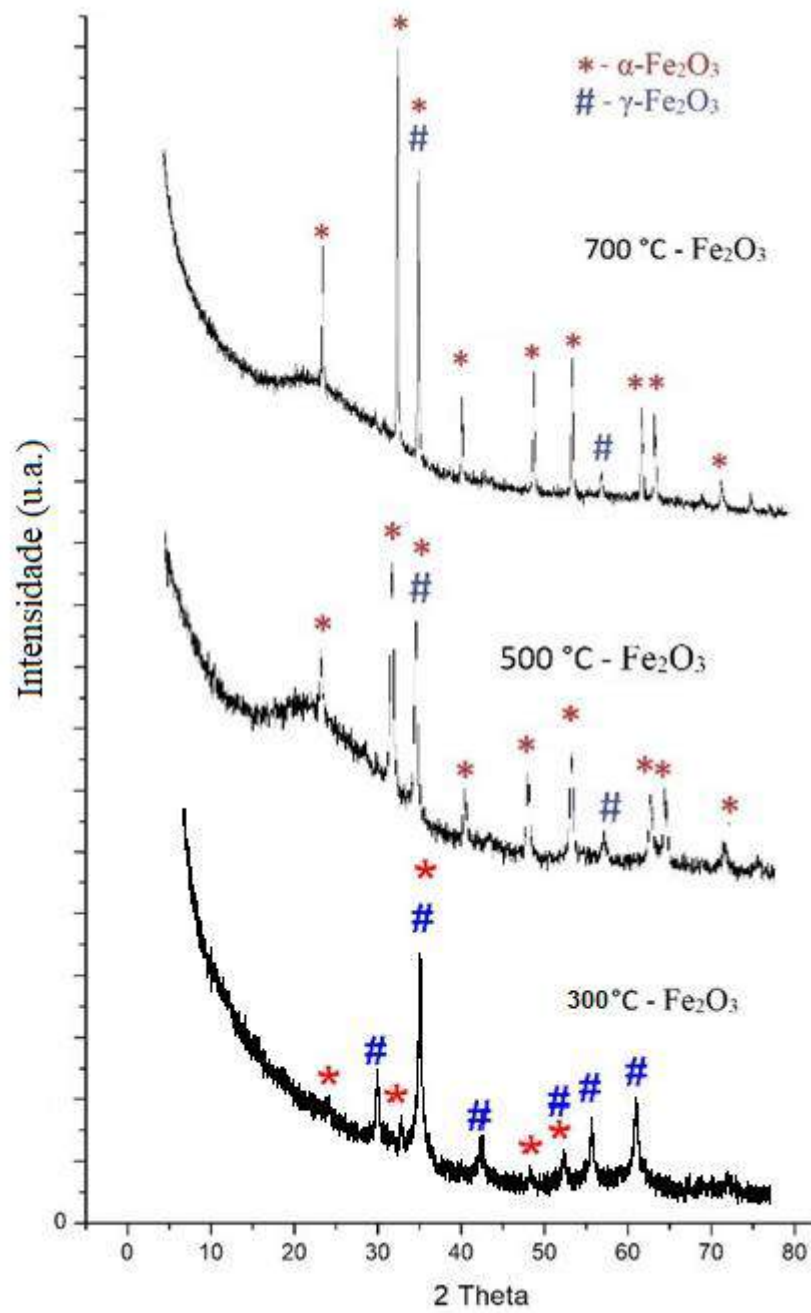


Figura 9: Difratogramas dos Óxidos de Ferro obtidos após calcinação do tartarato de ferro (II) nas temperaturas: 300°C, 500°C e 700°C

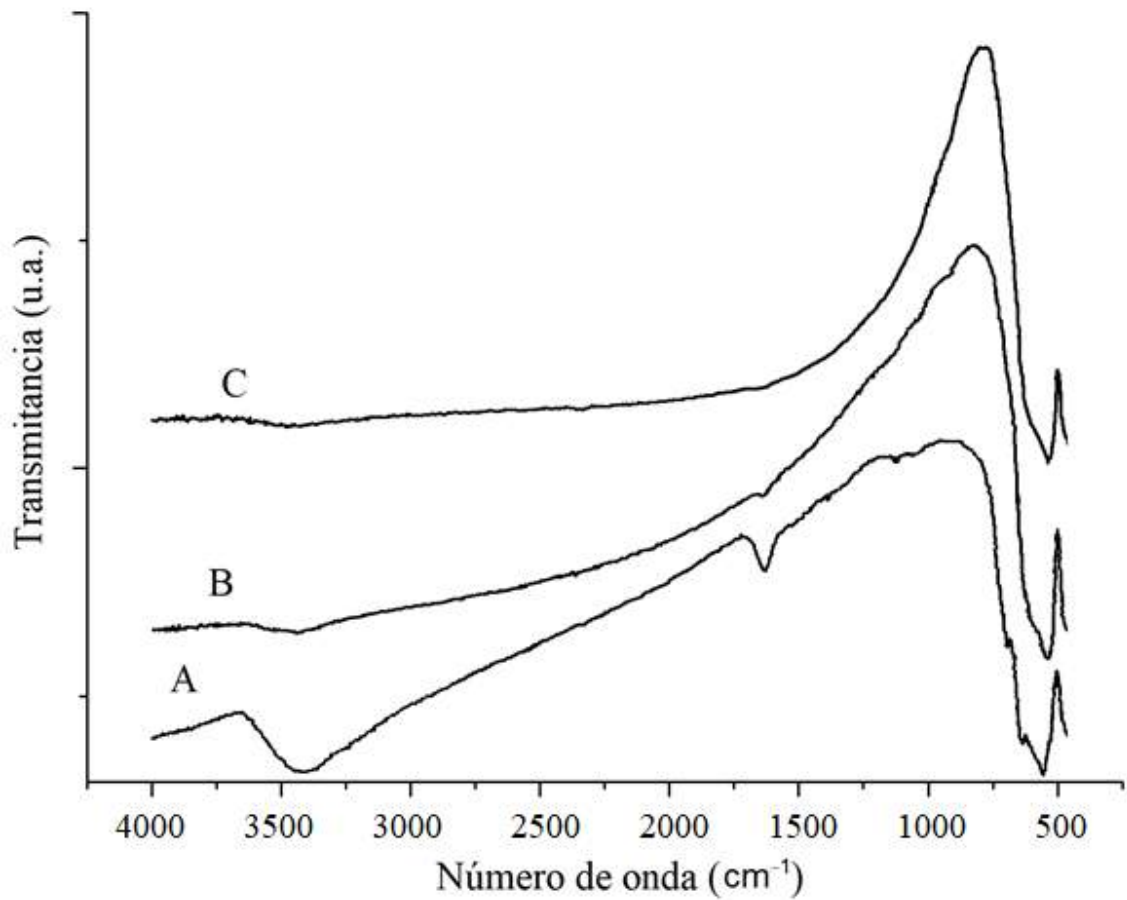


Figura 10: Espectros de IV dos óxidos de ferro obtidos após calcinação do oxalato de ferro (II) nas temperaturas, respectivamente: A) 300°C, B) 500° C e C) 700°C

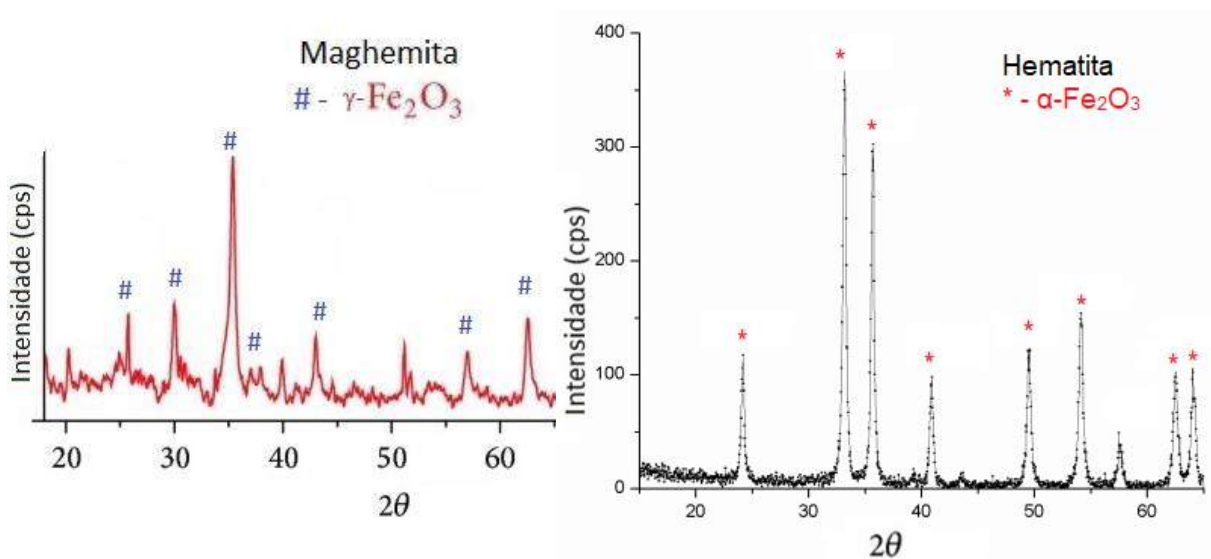


Figura 11: Difratogramas: Maghemita/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Hematita/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente
(Fonte: RÚÍZ-BALTHASAR, 2015; ZAINURI, 2017)

Todas as fases dos difratogramas obtidos foram identificadas a partir dos difratogramas do γ -Fe₂O₃ e do α -Fe₂O₃ da literatura (Figura 11). Analisando os difratogramas percebe-se que a temperatura de 300°C favorece a formação da fase γ -Fe₂O₃ e, conforme a calcinação ocorria em temperaturas mais elevadas, a fase α -Fe₂O₃ passava a ser cada vez mais predominante.

Os resultados dos IVs corroboram os resultados do DRX, uma vez que as bandas do espectro do oxalato de ferro (II) calcinado em 300°C são semelhantes às bandas da maghemita encontradas na literatura (ALIAHMAD e MOGHADDAM, 2013).

A partir da confirmação da ocorrência da mudança da fase γ -Fe₂O₃ para a fase α -Fe₂O₃ com o aumento da temperatura de calcinação, determinou-se a temperatura ótima para a síntese dos compósitos em 300°C, uma vez que essa temperatura favorece a formação da fase magnética como fase principal após a calcinação, como visto na Figura 12.



Figura 12: Fe₂O₃ calcinado a 300°C apresentando elevada magnetização na presença do ímã de disco rígido composto de Nd

Além disso, foi possível avaliar e comparar qualitativamente os óxidos sintetizados a temperatura de 300°C também pelo alinhamento da orientação magnética: os dois óxidos calcinados a 300°C foram aproximados de um ímã, sendo magnetizados. Em seguida, ao afastar o ímã dos óxidos, o material que teve como precursor o tartarato de ferro (II) durava mais tempo para desalinhar sua orientação magnética que o alinhamento do óxido sintetizado através do oxalato de ferro (II).

4.1.2. Compósitos Vulcan/ γ -Fe₂O₃

Após a preparação da mistura de oxalato/tartarato de ferro (II) e Vulcan, a mistura foi calcinada na temperatura de 300°C. O compósito foi preparado em diversas razões (m/m) de Vulcan/ γ -Fe₂O₃.

Na Figura 13 temos o difratograma do compósito 1:1 utilizando o precursor de oxalato de ferro (II).

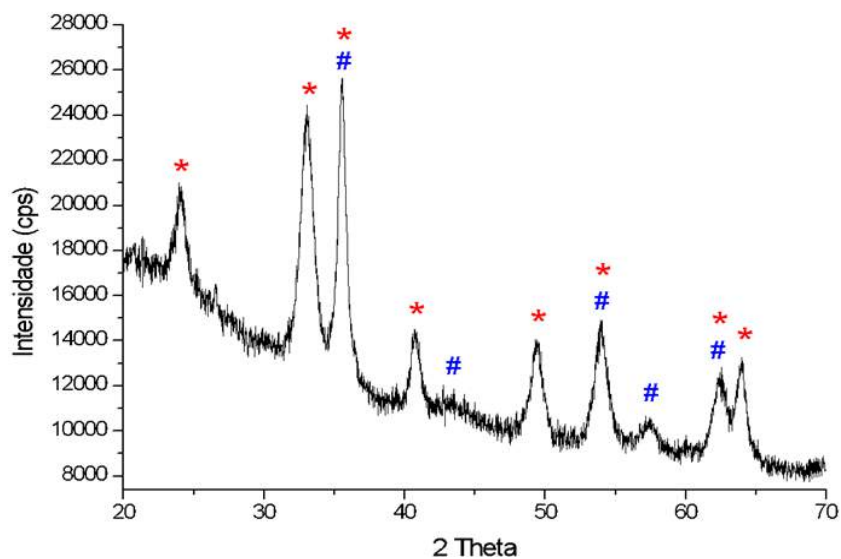


Figura 13: Difratograma de raios-X do compósito 1:1 Vulcan/ γ -Fe₂O₃ tendo o oxalato de ferro (II) como precursor, onde * representa α -Fe₂O₃ e # representa γ -Fe₂O₃

Pode-se verificar que o difratograma do compósito obtido na temperatura em 300°C por 2 h, há presença dos picos da fase γ -Fe₂O₃, bem como, os picos da fase α -Fe₂O₃. Notamos que os picos da fase alfa são mais intensos na síntese do compósito do que na síntese do γ -Fe₂O₃ partindo do oxalato de ferro (II) puro. Ao comparar a magnetização do óxido de ferro cujo precursor era o oxalato e o compósito 1:1 Vulcan/ γ -Fe₂O₃, foi possível avaliar, qualitativamente, que o material compósito possuía magnetização menor que o Fe₂O₃ calcinado a 300°C.

Na tentativa de tentar sintetizar um material com maior magnetização, realizou-se diversas sínteses em diferentes condições. A Tabela 2 apresenta as sínteses realizadas.

Tabela 2 – Lista de compósitos com seus precursores, componentes, razões m/m, temperatura de calcinação e avaliação qualitativa de seu magnetismo

PRECURSOR	Razão Vulcan: Precursor (m/m)	Componentes	Caráter Magnético (qualitativo)	Temperatura (°C)
Oxalato de Ferro (II)	01:01	Vulcan + Fe₂O₃	Médio	300
	01:02	Vulcan + Fe₂O₃	Médio	300
	02:01	Vulcan + Fe ₂ O ₃	Baixo	300
	03:01	Vulcan + Fe ₂ O ₃	Baixo	300
	04:01	Vulcan + Fe ₂ O ₃	Baixo	300
	01:01	Vulcan + Fe ₂ O ₃	Nulo	200
	01:01	Vulcan + Fe ₂ O ₃	Baixo	250
	01:01	Vulcan + Fe ₂ O ₃ (+H ₂ O)	Baixo	250
	01:01	Vulcan + Fe ₂ O ₃ (+H ₂ O)	Baixo	300
	01:01	Vulcan + Fe ₂ O ₃ (+Choque Térmico)	Baixo	300
	01:01	Vulcan + Fe ₂ O ₃ (+ H ₂ O + Choque Térmico)	Baixo	300
Tartarato de Ferro (II)	01:01	Vulcan + Fe₂O₃	Médio	300

As análises da resposta magnética na presença do ímã de todos os compósitos sintetizados foram qualitativas, comparando cada um dos compósitos com a resposta obtida do Fe₂O₃ calcinado a 300°C. Análises quantitativas, como análise de histerese magnética ou de suscetibilidade magnética, para avaliar melhor o caráter magnético dos materiais sintetizados, não puderam ser realizadas, uma vez que, até o término deste trabalho, o equipamento estava em manutenção.

Podemos notar que os compósitos 1:1 Vulcan/ γ -Fe₂O₃ sintetizado com os diferentes precursores apresentam resposta magnética na presença de um ímã apesar desta ser menor intensidade que o óxido de ferro sintetizado pelos mesmos precursores. Este resultado corrobora a presença da fase magnética, γ -Fe₂O₃, identificada no difratograma da Figura 13.

Dessa forma, foi possível dar prosseguimento para os testes de adsorção desses materiais, uma vez que os compósitos 1:1 Vulcan/ γ -Fe₂O₃ sintetizados com diferentes precursores apresentaram melhor resposta magnética resultando em um material que possa ser mais facilmente separado magneticamente.

4.2. Construção da curva analítica

Para iniciar a realização dos experimentos de adsorção nos materiais adsortivos (Vulcan e compósitos) construímos uma curva analítica de calibração da solução de azul de metileno. Foram preparadas soluções com concentrações conhecidas de 0,5 mg/L; 1 mg/L; 3 mg/L; 4 mg/L; 5 mg/L; 10 mg/L; 20 mg/L e 30 mg/L, a partir da solução estoque de 300 mg/L de AM. Valores de concentração iguais ou superiores a 40 mg/L encontram-se acima do limite de detecção do equipamento.

A seguir estão os espectros de absorção UV-Vis (Figura 14) para cada uma das concentrações previamente preparadas e, também, a curva analítica (Figura 15) que relaciona os valores de absorvância às concentrações junto a equação associada a essa mesma curva.

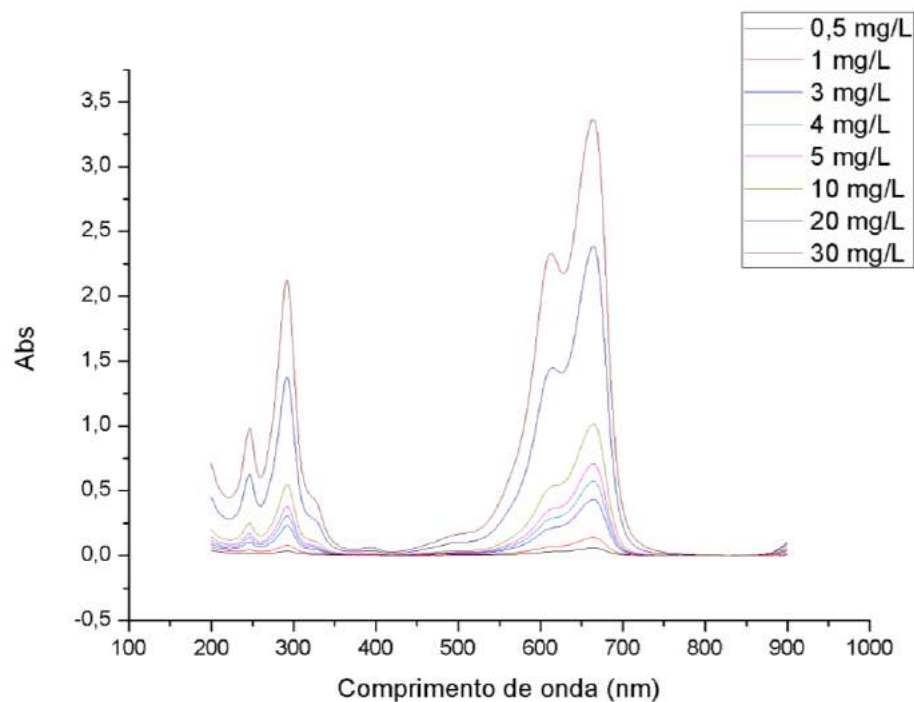


Figura 14: Espectros de absorção UV-Vis nas concentrações de Azul de Metileno de: 0,5 mg/L; 1 mg/L; 3 mg/L; 4 mg/L; 5 mg/L; 10 mg/L; 20 mg/L e 30 mg/L

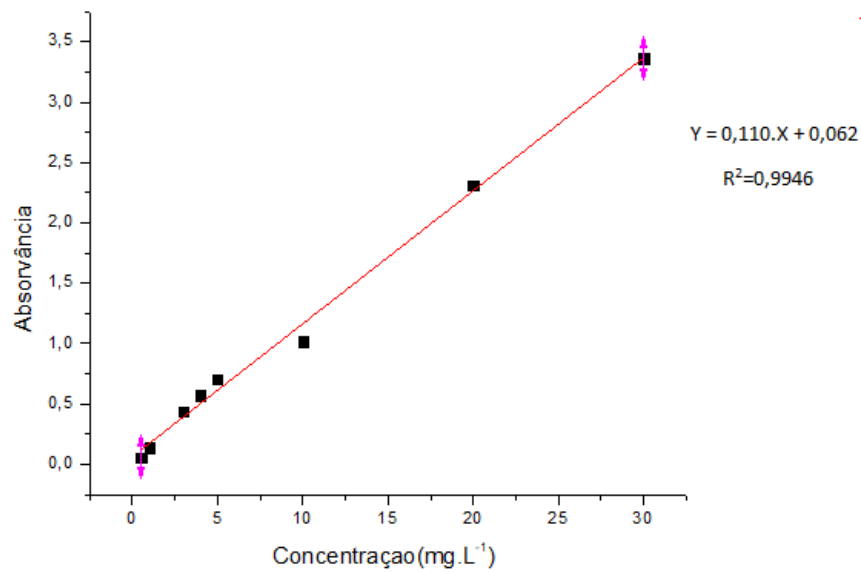


Figura 15: Curva analítica de Absorvância versus concentrações de Azul de Metileno

4.3. Testes de adsorção

Um teste preliminar foi realizado para avaliar a adsorção de 150 mg do compósito, 1:2 Vulcan/ γ -Fe₂O₃ (precursor – oxalato) em 100 mL de uma solução de 60 mg/L de AM.

A Figura 16 mostra o resultado deste experimento de adsorção, onde podemos observar que após duas horas a solução azul do corante ficou límpida.



Figura 16: Teste de adsorção da solução 60 mg/L de AM AM com (direita) e sem (esquerda) a adição do compósito

Em seguida, foram realizados experimentos para verificar a capacidade de adsorção dos materiais ao longo do tempo. Os materiais testados foram o Vulcan e os compósitos 1:1 Vulcan/ γ -Fe₂O₃ cujos precursores eram oxalato de ferro (II) e tartarato de ferro (II). As

massas desses adsorventes foram fixadas em 50 mg. A concentração inicial de AM foi de ~200 mg/L e volume de 70 mL (adsorvente: Vulcan) e 50 mL (adsorvente: compósitos).

As Tabelas 3 (A), (B) e (C) apresentam o resultado da quantidade adsorvida em IAM ao longo do tempo nos materiais estudados.

Tabela 3 – Relação tempo (em minutos) e IAM (em mg/g) para: (A) o Vulcan; (B) o compósito 1:1 tendo oxalato como precursor e (C) o compósito 1:1 tendo tartarato como precursor

Tempo(min)	IAM (mg/g)	Tempo(min)	IAM (mg/g)	Tempo(min)	IAM (mg/g)
0	0	0	0	0	0
10	230,69	10	121,77	10	130,23
20	245,27	20	130,23	20	145,11
30	254,82	30	135,96	30	153,42
40	265,44	40	145,00	40	164,27
50	275,75	50	142,64	50	163,94

(A)

(B)

(C)

Pelos dados obtidos nas Tabelas 3A-C construímos gráficos de IAM versus tempo para a adsorção dos diferentes materiais e estes podem ser visualizados nas Figuras 17 e 18.

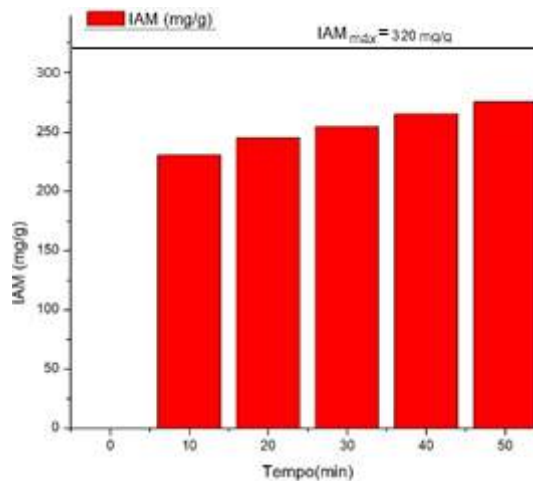


Figura 17: Gráfico de IAM (em mg/g) versus tempo de adsorção para o Vulcan. As massas dos adsorventes foram fixadas em 50 mg e o volume de AM na adsorção em Vulcan foi de 70 mL. A concentração de AM foi de ~200mg/L

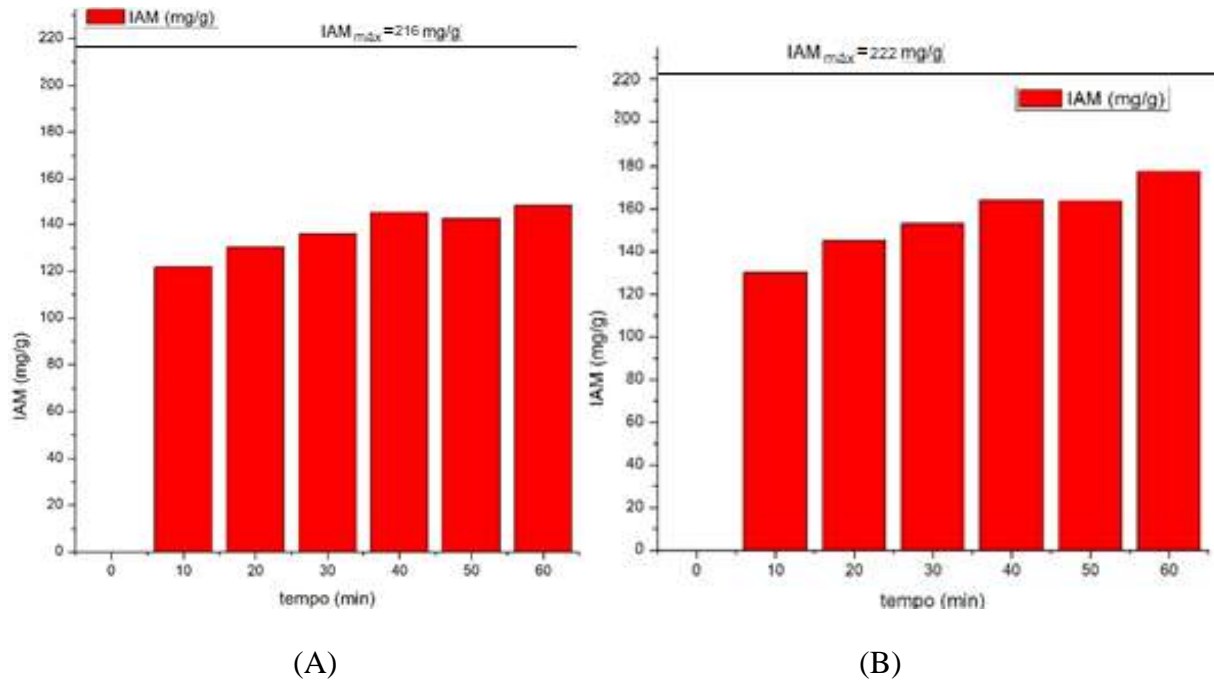


Figura 18: Gráficos de IAM (em mg/g) versus tempo de adsorção para o compósito 1:1 tendo (A) oxalato como precursor e (B) tartarato como precursor. O volume de AM na adsorção nos compósitos foi de 50 mL. Em ambos a concentração de AM foi de ~200 mg/L

A partir desses dados é possível perceber que grande parte da adsorção ocorre rapidamente, tendo o IAM variado em 231, 122 e 130 mg/g nos primeiros 10 min e apenas em 15, 9 e 15 mg/g nos 10 min seguintes. Como o IAM máximo que esses materiais poderiam atingir seria de, respectivamente, 320, 216 e 222 mg/g, de acordo com a equação A (página 32), o IAM nos primeiros 10 min é maior que 50% do total que poderia ser atingido, o que é mais uma indicação do quão rápida é a adsorção inicialmente.

É possível comparar esses resultados com os de outros trabalhos da literatura como mostra a Tabela 5. Quando o IAM dos compósitos é comparado com os materiais da Tabela, percebe-se que os valores do IAM alcançados em apenas 10 min de adsorção pelos compósitos superam o IAM de sete dos materiais mais adsortivos listados. O material com o maior IAM é um carvão ativado que possui a desvantagem de não permitir que haja separação magnética. Os outros materiais estão na faixa do IAM do compósito por nós sintetizado, mas estes são sintetizados utilizando materiais muito mais caros como o óxido de grafeno, tornando assim inviáveis comercialmente.

Tabela 5 – Adsorventes e seus respectivos IAM

(Fonte: NAMVARI e NAMAZI, 2014)

Adsorvente	Capacidade de adsorção (IAM) (mg g ⁻¹)	Referências
GO-Fe ₃ O ₄ hybrid	167.2	Xie et al. (2012)
Na-ghassoulite	135	Xie et al. (2009)
Kaolinite	76.9	Hu et al. (2011)
Activated carbon	521	Juang et al. (2000)
Magnetic Fe ₃ O ₄ @graphene	45.27	Yao et al. (2012)
MWCNTs with Fe ₂ O ₃	42.3	Qu et al. (2008)
GNS/Fe ₃ O ₄ composite	35.73	Aia et al. (2011)
TiO ₂ -GNS	83.3	Thuy-Duong et al. (2012)
CNT-GNS	81.97	Ai e Jiang (2012)
Fe ₃ O ₄ -clicked GO	109.5	Namvari e Namazi (2014)

Além disso, tendo a adsorção do Vulcan como a adsorção padrão neste trabalho, é possível perceber que o IAM dos dois compósitos 1:1 Vulcan/ γ -Fe₂O₃ (precursores: oxalato de ferro (II) e tartarato de ferro (II)) é maior que a do Vulcan, o que nos mostra que o compósito mantém a eficiência adsortiva do Vulcan, visto que apenas metade da composição dos compósitos em massa é composta de Vulcan.

4.4. Estudo catalítico/ fotocatalítico do material

Após a saturação de ambos os compósitos, estes, imersos nas soluções de AM parcialmente adsorvidas, foram tratados com peróxido de hidrogênio a fim de se verificar se os materiais sintetizados apresentavam regeneração pelas reações tipo Fenton ou foto-Fenton.

4.4.1. Reação Tipo-Fenton

Para esta reação foi utilizada uma solução 0,15 M de H₂O₂ para tratar 50 mg do compósito 1:1 Vulcan/ γ -Fe₂O₃ (precursor: oxalato de ferro (II)).

Nesse teste em que não houve a presença de luz, o compósito não apresentou atividade catalítica significativa, visto que ao longo do tempo, o azul de metileno residual em solução não era degradado.

Mesmo após ser transferido para uma solução diluída de AM (50 mL, 20 mg/L), este material continuava não adsorvendo e, logo, foi possível notar também que o compósito não havia sido regenerado pela reação tipo-Fenton.

A ausência da reação 11, na qual ocorre fotólise de H_2O_2 gerando radical hidroxila, pode ter contribuído para que o AM não degradasse efetivamente.

4.4.2. Reação Foto-Fenton

Após as saturações dos diversos materiais com a adsorção de AM, foram testadas, igualmente, nestes mesmos materiais as reações foto-Fenton. Para todas essas reações, foi fixada a adição de 10 mL de uma solução 0,88 M de H_2O_2 e a massa de adsorvente foi fixada em 50 mg.

4.4.2.1. Estudo da fotocatalise do Vulcan

Inicialmente, foi verificado se haveria fotocatalise do Vulcan saturado. Após a adição de H_2O_2 , pela análise UV-Vis, verificou-se que o sobrenadante no qual o Vulcan estava não apresentava mudança na leitura da absorvância, mesmo após irradiação da luz da lâmpada comercial por 1 dia.

A ausência de fotocatalise pode ser explicada pela ausência de Fe^{2+}/Fe^{3+} , característicos da reação foto-Fenton.

Dessa forma, foi possível observar que o Vulcan sozinho não pode participar da fotocatalise e, conseqüentemente, não ser regenerado.

4.4.2.2. Estudo da fotocatalise nos compósitos

As reações foto-Fenton foram realizadas sendo: uma sob luz do sol e uma sob luz de uma lâmpada de LED comercial (15W).

Na irradiada sob luz solar, após 3 h (entre as 13 h e 16 h da tarde), todo o AM da solução (não adsorvido na etapa anterior) foi degradado, enquanto o AM da solução que estava sob a luz artificial demorou cerca de 5 h para ser degradado. Os testes com solução de H_2O_2 mais diluída não apresentaram degradação significativa, ao longo do mesmo período de tempo.

Após a reação foto-Fenton, o compósito 1:1 Vulcan/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (precursor: oxalato de ferro (II)) foi transferido para 50 mL de uma solução 60 mg/L de AM sendo capaz de adsorver totalmente o AM da solução. A absorvância da solução de AM antes da adição do compósito regenerado foi 0,848 – diluindo-se em 10 vezes a alíquota da solução – e após cerca de meia hora da adição do compósito regenerado, a absorvância da solução foi de 0,093, mostrando uma redução de cerca de 99%. Dessa forma, a regeneração desses materiais se mostrou efetiva, como pode ser visto na Figura 19.

Essas reações não foram acompanhadas ao longo do tempo avaliando a absorvância da solução de 10 em 10 min como as reações de adsorção de AM. Isto ocorreu porque o foco não foi em avaliar a cinética deste processo, tendo como foco avaliar a eficiência das possíveis fontes de luz e da concentração de H_2O_2 durante a regeneração do material.



Figura 19: Experimento de regeneração do compósito por reação foto-fenton, onde: SR – alíquota de sobrenadante da solução de AM após adsorção do compósito e que não sofreu fotocatalise; 1, 2 e 3 – Alíquotas do sobrenadante da solução de AM após adsorção do compósito ; 1, 2 e 3 são os ciclos de adsorção do compósito regenerado

4.4.3. Fatores que causaram desagregação/ decomposição dos compósitos

No decorrer da pesquisa, foi possível notar que certos fatores acabavam comprometendo a estabilidade do compósito, tendo como principal resultado a desagregação dos materiais constituintes do compósito.

Após todas as reações foto-Fenton, ao longo das quais o material compósito foi regenerado, a solução passava a apresentar material suspenso mesmo quando se aplicava um campo magnético externo, além do sobrenadante começar a apresentar uma coloração amarronzada. Assim, ao mesmo tempo em que a reação foto-Fenton foi capaz de tratar o material compósito, permitindo que ele fosse reutilizado, ela também causou a desagregação e decomposição de parte dele.

Além disso, o outro fator que comprometeu a estabilidade do compósito ocorreu em determinadas velocidades de agitação na homogeneização do meio reacional, causando a desagregação do compósito. Foi possível perceber que o material se desagregava quando a adsorção ou as reações de fotocatalise ocorriam com velocidades de agitação maiores que 100 rpm.

5. CONCLUSÃO

A proposta deste trabalho foi sintetizar e avaliar o desempenho de compósitos de Vulcan/ γ -Fe₂O₃, com propriedades magnéticas, preparados utilizando como precursores, o oxalato e o tartarato de ferro (II). Os compósitos foram sintetizados através do método do precursor.

Os difratogramas permitiram que fosse confirmada que a fase γ -Fe₂O₃ havia sido formada como fase principal na temperatura de 300°C, tanto para os óxidos quanto para os compósitos.

Ao comparar os IAM dos materiais, foi possível observar que a adsorção dos compósitos é proporcional a massa de Vulcan utilizada no compósito. Além disso, pode-se notar também que a velocidade de adsorção é muito maior nos primeiros 10 min, sendo reduzida ao longo do processo.

Por outro lado, o caráter magnético foi reduzido no compósito, ainda que seja suficiente para que haja separação magnética entre o sobrenadante e o material adsorvente.

Os materiais Vulcan e os compósitos Vulcan/ γ -Fe₂O₃ 1:1 (precursores: oxalato de ferro (II) e tartarato de ferro (II)) conseguiram adsorver em 10 minutos de adsorção respectivamente 231, 122 e 130 mg AM / g de material adsorvente, adsorvendo assim 72,2%, 56,5% e 58,6% do total de AM em solução (concentração = ~200 mg/L), indicando que grande parte da adsorção ocorreu em pouquíssimo tempo. Após 50 minutos do início, o percentual total adsorvido de AM foi de 86,2%, 65,9% e 73,7%, respectivamente.

Os dois compósitos sintetizados quando comparados com os melhores sistemas na literatura, como os dois compósitos de magnetita e óxido de grafeno com IAM = 167,2 mg/g (NAMVARI, 2014) e IAM = 109,5 mg/g (NAMVARI, 2014) apresentam IAM da mesma ordem que esses dois, entretanto possuem maior viabilidade econômica.

Os ensaios fotocatalíticos do Vulcan e dos compósitos saturados com azul de metileno, realizada pela reação foto-Fenton com H₂O₂, mostraram que o corante é eficientemente degradado fotocataliticamente, uma vez que o material compósito volta a adsorver novamente o azul de metileno. Por outro lado, a própria reação foto-Fenton e a velocidades de agitação muito elevadas são fatores que facilitam a desagregação do compósito.

Ainda que o material desagregue após as reações de regeneração, ele ainda pode ser utilizado diversas vezes após cada saturação, sendo um material promissor no tratamento de corantes e, possivelmente, de efluentes têxteis.

6. TRABALHOS FUTUROS

- Sintetizar um material com um maior caráter magnético, possibilitando uma separação magnética do compósito mais eficiente do meio reacional;
- Testar os materiais sintetizados com outros corantes e com efluentes têxteis reais;
- Avaliar possíveis alternativas para manter e otimizar a estabilidade do compósito formado.

REFERÊNCIAS

2º FÓRUM MUNDIAL DA ÁGUA, **Declaração Ministerial de Haia sobre Segurança Hídrica no Século 21**, Holanda, 2000. Disponível em: <http://www.meioambiente.uerj.br/emrevista/documentos/haia.htm> [acessado em 18/11/2018];

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA), **Fatos e Tendências – Água**, 2ª Ed., 2009. Disponível em: http://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/fatosetendencias/edicao_2.pdf [acessado em 18/11/2018];

AI, L., JIANG, J. **Removal of methylene blue from aqueous solution with self-assembled cylindrical graphene–carbon nano- tube hybrid**. Chem Eng. J., v. 192, p.156-163, 2012;

AI, L. *et al.* **Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite**. J. Hazard Mater., v. 192, p. 1515-1524, 2011;

ALIAHMAD, M., MOGHADDAM, N. N., **Synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles**. Materials Science-Poland, v. 31, p. 264-268, 2013;

ARAÚJO, R.D.S. *et al.* **Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂)**. Eng. Sanit. Ambient, v. 14, p. 1-8, 2009;

BELTRAME, L. T. C., **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2000;

BERNETH, H. "Azone Dyes". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012;

BORGES, W. M. DA S *et al.*, **Produção, caracterização e avaliação da capacidade adsortiva de carvões ativados em forma de briquete**. Revista Matéria, v. 21, n. 4, p. 930-942, 2016;

BOTTREL, S. E. C. **Avaliação da remoção de Etilenotriuréia (ETU) e 1,2,4 – Triazol através de procesos oxidativos avançados e adsorção**. Dissertação de mestrado da Universidade Federal de Minas Gerais, 2012;

CABOT CORPORATION. **VULCAN® XC72 – Conductive Black**. 2004 Disponível em: http://thenanoholdings.com/data/goodsImages/GOODS1_1400498834.pdf [acessado em 10/03/2019];

CALLISTER JR., W. D., **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 5ª ed. John Wiley & Sons: Nova York, 2001;

CARDOSO, N. F., **Adsorção de Corantes Têxteis utilizando biossorventes alternativos**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012;

CASTRO, P. J.; FARIA, P. **Projeto de investigação - oxidação química com reagente de Fenton**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química, 2001. Disponível em: <http://paginas.fe.up.pt/~pea01028/PI.htm>. Acesso em: 19/12/2018;

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. WILEY-VCH, 2ª ed., 2003;

DALLAGO, R. M. *et al.* **Resíduos sólidos de curtumes como absorventes para remoção de corantes em meio aquoso**. Química Nova, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005;

DE LIMA, L. S. *et al.* **Adsorption modeling of Cr, Cd and Cu on activated carbon of different origins by using fractional factorial design.** Chemical Engineering Journal, v.166, p. 881–889, 2011;

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. di B. **Métodos e técnicas de tratamento de águas.** 2ª ed. São Carlos: RiMa, 2005;

DIEFALLAH, E.-H. *et al.* **Thermal decomposition of iron(II) oxalate–magnesium oxalate mixtures.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 62, p. 205–214, 2002;

DUARTE, M. da S. O.; BATISTA, S. C. **Estudo da reação de degradação de um corante orgânico pelo complexo Fe (III)-As e peróxido de hidrogênio assistida pela radiação da luz visível – com vistas ambiental,** 2º Simpósio de Integração Científica e Tecnológica do Sul Catarinense – SICT-Sul, 2012;

FOO, K. I.; HAMEED, B. H. **Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K₂CO₃ activation.** Bioresource Technology, v. 102, p. 9794–9799, 2011;

GIBSON, R. F. **Principles of Composite Material Mechanics.** 1st ed., Mc Graw Hill, 1994;

GOMES, L. L. **Adsorção como alternativa para dessulfurização da gasolina brasileira: estudo para remoção do benzotiofeno.** Monografia (Curso de graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010;

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis.** Química Nova, v. 23, p. 71-78, 1999;

HU, Y. W. *et al.* **Catalytic performance of plate-type Cu/Fe nanocomposites on ZnO nanorods for oxidative steam reforming of methanol.** Chem. Commun. v. 47, p. 1473-1475, 2011;

IVIE, J. J. *et al.* **A numerical model of the synthesis of carbon black by benzene pyrolysis.** AIChE Journal, v. 34, p. 1813–1820, 1988;

JOSEPH, S. *et al.* **Infrared Spectroscopic and Thermal Studies of Gel Grown Spherulitic Crystals of Iron Tartrate.** Cryst. Res. Technol., v. 32, p. 339-346, 1997;

JUANG, R. S. *et al.* **Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels.** J. Colloid Interface Sci., v. 227, p. 437-444, 2000;

JUBB, A. M., ALLEN, H. C. **Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition.** ACS Applied Materials & Interfaces, v. 10, p. 2804–2812, 2010;

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F., **KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY.** 3^a ed., John Wiley and Sons: Nova York, 1978;

KRASIL'NIKOV, V. N. *et al.*, **Thermal and Magnetic Properties of Maghemite γ -Fe₂O₃ Synthesized by a Precursor Method,** Doklady Chemistry, v. 481, p. 161-165, 2018;

LÁZARO, M. J. *et al.*, **Study and application of carbon black Vulcan XC-72R in polymeric electrolyte fuel cells,** Carbon Black: Production, Properties and Uses, Nova Science Publishers, Inc., 2011;

LONGHINOTTI, E. *et al.*, **Adsorção de Azul de Metileno e Croconato Amarelo pelo Biopolímero Quitina**, Química Nova, v. 19, p. 221-224, 1996;

LUNARDI, L. M. **Remoção de corantes têxteis por adsorção com pó de serragem de *Pinus Sp.***, Trabalho de Conclusão de Curso, 2014;

MALLICK, P. K., **Fiber-Reinforced Composites: materials, manufacturing and design**. 2nd ed. Marcel Dekker: Nova York, EUA, 1993;

MATHEW, D. S.; JUANG, R. **An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions**. Chemical Engineering Journal, v. 129, p. 51–65, 2007;

MARÍN, S. L. A.; **Remoção dos corantes têxteis C.I Reactive Blue 203 e C.I Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**; Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2015;

MEZZARI, I. A., **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2002;

MOLETTA, N. R. **Caracterização e aplicação de carvão ativado produzido a partir de biomassa amilácea**. Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2011;

MURANAKA, C. T. *et al.*, **Regeneration of Activated Carbon by (Photo)-Fenton Oxidation**, Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 49, p. 989-995, 2010;

NAMVARI, M., NAMAZI H. **Clicking graphene oxide and Fe₃O₄ nanoparticles together: an efficient adsorbent to remove dyes from aqueous solutions.** Int. J. Environ. Sci. Technol., v. 11, p. 1527–1536, 2014;

NOGUEIRA, R. F. P. *et al*; **Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes.** Quimica Nova, v. 30, p. 400–408, 2007;

OLIVEIRA, S. P. *et al.*, **Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio.** Cerâmica, v. 59, p. 338–344, 2013;

PASQUALINI, L. N. **Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2010;

QU, S. *et al.* **Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles.** J. Hazard Mater., v. 160, p. 643–647, 2008;

RAJ, G., **Advanced Practical Inorganic Chemistry.** KRISHNA Prakashan Media (P) Ltd., 20^a Ed., 2009;

RAO, V. *et al.*, **Studies on the formation of γ -Fe₂O₃ (maghemite) by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate.** Journal of Materials Science, v. 9, p. 430–433, 1974;

ROCHA, N. H., **Estudo do processo Fenton homogêneo na remoção de matéria orgânica do lixiviado da CTR Zona da Mata,** Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade Federal de Juíz de Fora, 2014;

ROCHA, W. D. da. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Ouro Preto, 2006;

RUIZ-BALTAZAR, A. *et al.*, **Effect of the Surfactant on the Growth and Oxidation of Iron Nanoparticles** **Effect of the Surfactant on the Growth and Oxidation of Iron Nanoparticles**, Journal of Nanomaterials, v. 2015, p. 1-8, 2015;

RUPPERT, G. *et al.*, **The photo-Fenton reaction - an effective photochemical wastewater treatment process**, J. Photochem Photobiol. A: Chem., v. 73, p. 75-78, 1993;

SAHORA, A.K.V.K., **Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review**. Journal of Environmental Management, v. 128, p. 949-963, 2013;

SALLEH, M. A. M. *et al.*, **Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review**. Desalination, v. 280, p. 1-13, 2011;

SANCEY, B *et al.*; **Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity**. Journal of Environmental Management, v. 92, p. 765-772, 2011;

SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E AMBIENTE, Cascavel – Paraná – Brasil. **Anais do I Seminário Internacional de Ciência, Tecnologia e Ambiente**. Cascavel, p. 8, 2009;

SHARMA, Y. C. *et al.* **An economically viable removal of methylene blue by adsorption on activated carbon prepared from rice husk**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 89, p. 377–383, 2011;

SILVA, R. F., **Produção Biotecnológica de um Novo Corante a partir do *Streptovercillium sp.*** DAUFPE – 13729. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Pernambuco, 2001;

SOUZA, B. M. de. **Avaliação de Processos Oxidativos Avançados Acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reuso de Efluentes de Refinaria de Petróleo.** Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010;

STACHIW, Rosalvo. **Modelagem e simulação de processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó.** Dissertação de Doutorado da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2008;

THUY-DUONG N. P. *et al.* **Reduced graphene oxide–titanate hybrids: morphologic evolution by alkali-solvothermal treatment and applications in water purification.** Appl Surf. Sci. v. 258, p. 4551-4557, 2012;

TROTMAN, E. R.; **Dyeing and chemical technology of textile fibres**, 5 ed., Charles Griffin & Company Ltda, London, 1975;

UNITED NATIONS (UN) OFFICE OF THE HIGH COMMISSIONER FOR HUMAN RIGHTS (OHCHR), **Fact Sheet No. 35, The Right to Water**, 2010, disponível em: <http://www.refworld.org/docid/4ca45fed2.html> [accessado em 18/11/2018];

VASCONCELOS, Y. **Cinzas de valor.** Fapesp, v. 174, p. 70–73, 2010;

VENKATARAMAN, A. *et al.* **Synthesis of γ -Fe₂O₃ by thermal decomposition of FeC₄H₄O₆·2.5H₂O.** Journal of Thermal Analysis, v. 35, p. 39-45, 1989;

VOLESKY, B. **Biosorption process simulation tools**, Hydrometallurgy, v.71, p.179-190, 2003;

YAĞMUR, E. *et al.* **A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy**. Fuel; v. 87, p. 3278-3285, 2008;

YAO, Y. *et al.* **Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe₃O₄@graphene nanocomposite**. Chem. Eng. J. v. 184, p. 326–332, 2012;

XIE, G. *et al.* **A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide – Fe₃O₄ hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution**. J. Mater. Chem. v. 22, p. 1033–1039, 2012;

XIE, L. M. *et al.* **Graphene as a substrate to suppress fluorescence in resonance Raman spectroscopy**. J Am. Chem. Soc., v. 131, p. 9890–9891, 2009;

ZAINURI, M. **Hematite from Natural Iron Stones as Microwave Absorbing Material on X-Band Frequency Ranges**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 196, p. 1-4, 2017.