



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA - CT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA - DEQ

FELIPE LINDOLFO DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO CATALISADOR HÍBRIDO
 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

JOÃO PESSOA

2018

FELIPE LINDOLFO DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO CATALISADOR HÍBRIDO
CuFe₂O₄/TiO₂ EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba como requisito obrigatório para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Vivian Stumpf Madeira

JOÃO PESSOA

2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S585a Silva, Felipe Lindolfo da.
Síntese, caracterização e aplicação do catalisador
híbrido CuFe₂O₄/TiO₂ em processos oxidativos avançados
/ Felipe Lindolfo da Silva. - João Pessoa, 2018.
77f. : il.

Orientação: Vivian Stumpf Madeira.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Ferrita de Cobre. 2. Dióxido de Titânio. 3.
Processos Oxidativos Avançados. I. Madeira, Vivian
Stumpf. II. Título.

UFPB/BC

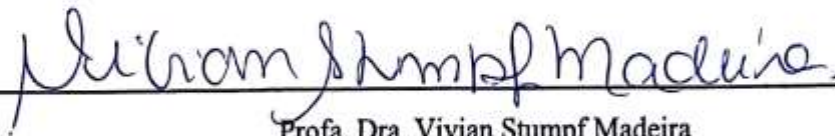
FELIPE LINDOLFO DA SILVA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO CATALISADOR
HÍBRIDO $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como requisito obrigatório para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

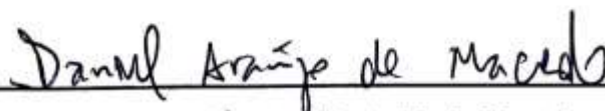
Aprovado em 06 de novembro de 2018

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Vivian Stumpf Madeira

(Orientadora – UFPB)



Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

(Avaliador – UFPB)



Eng.ª Química Maria Luisa Rodrigues de Almeida Ramalho

(Avaliadora)

Dedico este trabalho em memória de Amanda Régia e Luiz Araújo, amigos e irmãos da família da fé com quem tive a honra e o privilégio de andar junto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, meu Pai celestial, que me conduziu em todos os momentos da minha vida e até aqui tem cuidado de mim, me ajudado e me ensinado a confiar plenamente em Sua Vontade.

Agradeço a todos os meus familiares em especial a minha mãe, Maria Selma, que mesmo sem tantas condições me educou e me mostrou que parar diante dos obstáculos da vida é o mesmo que não viver. Ao meu mestre, amigo, pai, avô e tutor, José Bezerra Filho, que conseguiu me mostrar a beleza da vida com seu olhar romântico de encarar o mundo.

Agradeço aos irmãos de fé na pessoa de Ronivaldo Brandão, Jefferson Silvano, Diogenes Dionisio, Smith Lima, Louise Barbosa e Yasmin Santos por compartilharem comigo os melhores e piores momentos e por me conhecerem como ninguém, assim como a todos os demais pelo apoio, paciência, incentivo e amor.

Agradeço pela ajuda de todos meus amigos e companheiros do Laboratório de Catálise Ambiental (LACAM) que me ajudaram e incentivaram em meus projetos e que são parte fundamental da minha história de vida. Agradeço a Elton da Nóbrega, Antônio Netto, Arthur Cahino, Beatriz Aranha, Jerlan Alves, Islanny Ouriques e Maria Luisa, bem como a Ana Maria, Sabino Neto e Romário Ewerton, amigos de longas datas que me receberam de braços abertos no início de toda esta jornada.

Agradeço ao reino de amigos que conquistei e que me conquistaram, pois não desistiram de mim quando tiveram vários motivos para tal, pelo contrário, suportaram junto comigo as aflições e me motivaram a seguir em frente.

Agradeço a todos os professores que já passaram em minha vida, pois foi graças a vida de cada um deles que minha mente foi aberta para novos horizontes.

Agradeço de uma forma especial a minha orientadora, Professora Dra. Vivian Stumpf Madeira, por ser um exemplo de mulher e profissional. Cresci através dela e com ela. Ela me fez compreender que nada pode nos parar se tivermos coragem, vontade e ânimo. A pessoa que sou hoje tem um pouco do jeito dela e foi um enorme prazer trilhar quase quatro anos juntos na pesquisa.

“Neste livro que é a vida, prefira ser o título e deixe Deus com a autoria, porque você pode até escrever bem, mas Ele escreve melhor ainda.”

(Gabriela Rocha Vital)

RESUMO

Uma das preocupações atuais tem sido o crescimento de contaminantes em águas superficiais e subterrâneas. Esta problemática tem sido alvo de discussões e diversos estudos tem surgido para propor soluções. A atividade industrial, especificamente o setor têxtil, requer elevado consumo de água e além disto gera efluentes contendo corantes com potencial carcinogênico e mutagênico, com baixa biodegradabilidade, o que exige tratamentos adequados e muitas vezes específicos. Algumas alternativas tecnológicas têm se apresentado viáveis, dentre elas destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes processos são baseados na geração de espécies radicalares reativas pouco seletivas com comprovada capacidade de degradação de matéria orgânica. A Fotocatálise Heterogênea, que tem como princípio a ativação de um semicondutor através de uma fonte de luz, e as reações Fenton, cuja degradação de substâncias orgânicas é obtida pela reação de íons ferroso (Fe^{2+}) com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), fazem parte desta gama de processos oxidativos como alternativa para a solução desta problemática. Neste contexto, o trabalho teve como objetivo investigar a síntese do catalisador híbrido ferrita de cobre/dióxido de titânio ($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$) em diferentes proporções mássicas de CuFe_2O_4 , caracterizá-lo e aplicá-lo para remoção do corante Azul de Metileno através dos POAs. Os catalisadores foram sintetizados pelo método Pechini modificado e por uma síntese em duas etapas a partir dos óxidos, CuFe_2O_4 e TiO_2 , previamente preparados. Fases esperadas como ferrita de cobre, anatase e rutilo foram obtidas. A quantificação pelo método de Rietveld apontou diferenças nos percentuais de CuFe_2O_4 esperados nas amostras sintetizadas. O desempenho fotocatalítico dos catalisadores nas condições de aplicação não foi significativo para remoção do corante. Dentre as junções propostas, o catalisador 20% $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizado pelo método Pechini modificado, foi o que obteve melhores percentuais de remoção de AM na presença de H_2O_2 e persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), nas condições de ensaio fixadas. As maiores remoções de Azul de Metileno foram de 46% e 96% com o catalisador CuFe_2O_4 pirolisado na presença de H_2O_2 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, respectivamente.

Palavras-chaves: Ferrita de Cobre, Dióxido de Titânio, Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

One of the current concerns has been the growth of contaminants in surface water and groundwater. Indeed, such problem has been widely discussed and a number of studies have arisen up to propose some solutions. The industrial activity, specially the textile sector, requires huge water consumption and, furthermore, it generates greatly effluents containing dyes with carcinogenic and mutagenic potential, with low biodegradability, which requires adequate and often specific treatments. Therefore, some technological alternatives have been extremely viable, for instance the Advanced Oxidative Processes (AOPs). Such processes are based on generation of reactive radical species with low selectivity and recognized capacity of organic matter degradation. The Heterogeneous Photocatalysis, which has as its principle the activation of a semiconductor through a light source, and the Fenton reactions, whose degradation of organic substances is obtained by the iron ions reaction (Fe^{2+}) with hydrogen peroxide (H_2O_2), is part of this range of oxidative processes as an alternative in order to solve this problem. Considering this context, the main goal of this work lies on investigating the synthesis of the hybrid catalysts copper ferrite/titanium dioxide ($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$) in different proportions of CuFe_2O_4 ratios, as well as characterize it and apply it for removal of Methylene Blue (MB) dye through the POAs. The catalysts were synthesized by the modified Pechini method and by a two-step synthesis from the oxides, CuFe_2O_4 and TiO_2 , previously prepared. Expected phases such as copper ferrite, anatase and rutile were obtained. Quantification by the Rietveld method showed differences in percentages of CuFe_2O_4 expected in synthesized samples. Moreover, the photocatalytic performance of the catalysts in the application conditions was not significant for dye removal. Among the proposed joints, the 20% $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ catalyst synthesized by the modified Pechini method was the one which obtained the best percentages of Methylene Blue removal in the presence of H_2O_2 and potassium persulfate (H_2O_2 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) on the set test conditions. To conclude, the largest Methylene Blue removals were 46% and 96% with the catalyst CuFe_2O_4 pyrolyzed in the presence of H_2O_2 and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, respectively.

Keywords: Copper Ferrite. Titanium Dioxide. Advanced Oxidative Processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do corante Azul de Metileno.	20
Figura 2 – Mapeamento da tipologia industrial relacionada com o número de indústrias que lançam seus efluentes no riacho Mussuré.	21
Figura 3 – Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.	24
Figura 4 – Posição relativa das bandas de condução e de valência de alguns semicondutores.	30
Figura 5 – Principais estruturas cristalinas do TiO ₂	32
Figura 6 – Esquema representativo de uma célula unitária do espinélio AB ₂ O ₄	34
Figura 7 – Ativação de PS via CuFe ₂ O ₄	36
Figura 8 – Mecanismo de reação de formação do polímero no método Pechini.	37
Figura 9 – Fases de produção do catalisador pelo método Pechini iniciando pela (a) formação do quelato; seguido de (b) obtenção da resina; com posterior (c) preparação do precursor para (d) obtenção do pó após a calcinar.	40
Figura 10 – Mistura simples dos óxidos em solução alcoólica intermediada por ácido oxálico.	41
Figura 11 – Lavagem dos catalisadores para remoção de material não reagido.	42
Figura 12 – DRX apresentando os picos característicos da ferritas CF e CFP.	46
Figura 13 – DRX dos óxidos isolados em comparação com o híbrido CuFe ₂ O ₄ /TiO ₂ sintetizado pelo método Pechini modificado em diferentes proporções de CuFe ₂ O ₄	47
Figura 14 – DRX dos híbridos produzidos pelo método Pechini em diferentes proporções de CuFe ₂ O ₄ somente pirolisados.	48
Figura 15 – DRX dos híbridos produzidos a partir da mistura dos óxidos isolados em diferentes proporções de CuFe ₂ O ₄	49
Figura 16 – FTIR das amostras CF e CFP com as principais bandas de absorção da CuFe ₂ O ₄	50
Figura 17 – FTIR dos óxidos isolados em comparação com os híbridos CuFe ₂ O ₄ /TiO ₂ sintetizados pelo método Pechini modificado em diferentes proporções de CuFe ₂ O ₄	51
Figura 18 – FTIR dos híbridos pirolisados produzidos pelo método Pechini modificado em diferentes proporções de CuFe ₂ O ₄	52
Figura 19 – DRX dos híbridos produzidos a partir da mistura dos óxidos isolados em diferentes proporções de CuFe ₂ O ₄	53
Figura 20 – Tratamento realizado na quantificação das amostras CF, CFP, TiO ₂ , TCF20, TCF10 e TCF5.	57
Figura 21 – Tratamento realizado na quantificação das amostras P5, P10, P20, M5, M10 e M20.	58
Figura 22 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL ⁻¹) por Fotocatálise (1,0gL ⁻¹ de catalisador) para as amostras CF, TiO ₂ e todas as TCF em pH = 6,0 e vazão de ar = 0,5 Lmin ⁻¹	59

Figura 23 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL ⁻¹) por Fotocatálise (1,0gL ⁻¹ de catalisador) para todas as amostras P em pH = 6,0 e vazão de ar = 0,5 Lmin ⁻¹	60
Figura 24 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL ⁻¹) por Fotocatálise (1,0gL ⁻¹ de catalisador) para todas as amostras M em pH = 6,0 e vazão de ar = 0,5 Lmin ⁻¹	60
Figura 25 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL ⁻¹) para reação Foto-Fenton (0,5 gL ⁻¹ de catalisador e 150mgL ⁻¹ de H ₂ O ₂) com amostras CF, TiO ₂ e todas as TCF em pH = 6,0 e vazão de ar = 0,5 Lmin ⁻¹	62
Figura 26 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL ⁻¹) para reação Foto-Fenton (0,5 gL ⁻¹ de catalisador e 150mgL ⁻¹ de H ₂ O ₂) com todas as amostras P em pH = 6,0 e vazão de ar = 0,5 Lmin ⁻¹	62
Figura 27 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL ⁻¹) para reação Foto-Fenton (0,5 gL ⁻¹ de catalisador e 150mgL ⁻¹ de H ₂ O ₂) com todas as amostras M em pH = 6,0 e vazão de ar = 0,5 Lmin ⁻¹	63
Figura 28 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL ⁻¹) para reações de ativação de OS (0,5 gL ⁻¹ de catalisador e 150mgL ⁻¹ de S ₂ O ₈ ⁻²) com as amostras CF, TiO ₂ e todas as amostras TCF em pH = 6,0 e vazão de ar = 0,5 Lmin ⁻¹	64
Figura 29 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL ⁻¹) para reações de ativação de PS (0,5 gL ⁻¹ de catalisador e 150mgL ⁻¹ de S ₂ O ₈ ⁻²) com todas as amostras P em pH = 6,0 e vazão de ar = 0,5 Lmin ⁻¹	65
Figura 30 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL ⁻¹) para reações de ativação de PS (0,5 gL ⁻¹ de catalisador e 150mgL ⁻¹ de S ₂ O ₈ ⁻²) com todas as amostras M em pH = 6,0 e vazão de ar = 0,5 Lmin ⁻¹	65
Figura 31 – Comparativo entre os diferentes agentes oxidantes para a amostra CFP e suas respectivas remoções do corante Azul de Metileno com mesma concentração de PS e H ₂ O ₂	66
Figura 32 – Alíquotas dos pontos iniciais das reações com ativação de PS pela amostra CFP.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Uma das divisões dos POAs.....	22
Tabela 2 – Grupos de semicondutores baseados na oxidação ou redução da água.....	29
Tabela 3 – Principais estratégias aplicadas para melhorar a eficiência de fotocatalisadores...31	
Tabela 4 – Refinamento Rietveld das amostras sintetizadas pelo método Pechini modificado.	54
Tabela 5 – Refinamento Rietveld das amostras sintetizadas pelo método de mistura dos óxidos.....	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Corantes	19
3.2 Efluente têxtil	20
3.3 Processos Oxidativos Avançados	22
3.3.1 Fotocatálise Heterogênea	23
3.3.2 Processos Fenton	26
3.4 Fotocatalisadores	28
3.4.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	32
3.4.2 Ferritas	33
3.4.2.1 Ferritas de Cobre (CuFe ₂ O ₄)	34
3.5 Síntese pelo método do precursor polimérico (método Pechini)	36
3.6 Síntese por mistura de óxidos em duas etapas	37
4. METODOLOGIA	39
4.1 Síntese do catalisador CuFe ₂ O ₄ /TiO ₂ a partir do método Pechini modificado	39
4.2 Síntese do catalisador CuFe ₂ O ₄ /TiO ₂ a partir da mistura dos óxidos isolados	41
4.3 Lavagem dos Catalisadores	42
4.4 Caracterização dos Catalisadores	43
4.4.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)	43
4.4.2 Análise de Infravermelho	43
4.4.3 Refinamento pelo Método Rietveld	43
4.4 Ensaios de degradação do corante Azul de Metileno	43

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Caracterizações	45
5.1.1 Análise por Difração de Raios X (DRX).....	45
5.1.2 Análise por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	49
5.1.3 Quantificação de fases pelo Método de Rietveld	53
5.2 Aplicações em Processos Oxidativos Avançados para degradação do corante Azul de Metileno.....	59
5.2.1 Ensaios de Fotocatálise Heterogênea	59
5.2.2 Ensaios de Foto-Fenton Heterogêneo com Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂).....	61
5.2.3 Ensaios de ativação de Persulfato (PS/K ₂ S ₂ O ₈)	63
6. CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1. INTRODUÇÃO

Uma das problemáticas atuais da sociedade que tem sido alvo de discussões e estudos está relacionada à poluição do meio ambiente. Um dos fatores que tornam esta questão crítica está associado ao vasto crescimento de contaminantes em águas superficiais e subterrâneas. Esta problemática não é decorrente de apenas um, mas de vários fatores, como o aumento da atividade industrial, conduzindo a maiores consumos de água gerando consequente contaminação e constante desenvolvimento populacional (SILVA *et al.*, 2012).

Especificamente no Brasil, segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), as principais Bacias Hidrográficas apresentam alto grau de contaminação, principalmente por efluentes industriais. Os metais pesados, compostos inorgânicos e poluentes orgânicos se apresentam como os contaminantes mais comuns oriundos dos efluentes industriais. A presença destes contaminantes prejudica a vida dos seres aquáticos, sendo danosos ao solo e a saúde humana, se estes exibirem quantidades acima dos limites toleráveis definidos na resolução do CONAMA n° 430/2011 que determina os parâmetros, condições e diretrizes para o lançamento de efluentes em corpos de água, (ANA, 2017).

Diversos estudos desencadearam significativas perspectivas possibilitando uma maior conscientização deste problema, de modo que novas normas e leis ficaram mais restritas, com o intuito de combater e diminuir o impacto ambiental. Sendo assim, é necessário o controle dos efeitos prejudiciais de tais contaminantes presentes na água buscando melhorar o meio ambiente. No Brasil, este controle anda a passos lentos e muitas vezes carece de processos de tratamentos adequados (SOUSA, 2016).

Esta realidade não está longe do Estado da Paraíba, uma vez que a bacia do rio Gramame – PB comporta um dos maiores centros industriais: o Distrito Industrial da cidade de João Pessoa, com geração de diversos tipos de efluentes. O riacho Mussuré, nesta mesma bacia, cruza todo o centro industrial e deságua no rio Mumbaba, que é afluente do rio Gramame, a jusante dos reservatórios que são os maiores fornecedores de água para o abastecimento das cidades de João Pessoa, Bayeux, Santa Rita e Cabedelo (ABRAHÃO, 2006).

Provavelmente o riacho Mussuré não consegue diluir devidamente a elevada carga de efluentes recebidos por possuir uma pequena vazão. De acordo com dados divulgados pela Companhia da Industrialização do Estado da Paraíba (CINEP), 68% das indústrias laçam de

forma direta ou indireta, seus efluentes no riacho Mussuré (SILVA e NETO, 2014). O grande volume de efluente com contaminação lançado neste riacho prejudica o processo de autodepuração, impedindo-o de se recuperar totalmente da carga poluidora recebida. É nítido, portanto, que tal foco de contaminação decorrente de despejo de efluente de origem doméstica e industrial, oriundos do Distrito Industrial de João Pessoa, provocam alteração diversas na qualidade da água, bem como na estrutura da cadeia alimentar bioaquática, atingindo também a saúde das comunidades ribeirinhas.

Neste mesmo cenário, no ano de 2016, o setor têxtil foi destaque em ampliação em relação a outros setores de acordo com a Federação das Indústrias do Estado da Paraíba (FIEP) e uma parte das indústrias do ramo se concentram no Distrito Industrial (DUARTE, 2017). Sabe-se que esta atividade requer alto consumo de água e a mesma efetua um descarte de resíduos com contaminantes, que são corantes em sua maioria, que agredem o meio ambiente, sendo este setor um dos maiores poluidores dos meios aquáticos. Os efluentes contendo corantes apresentam potencial carcinogênico e mutagênico, assim como apresentam baixa biodegradabilidade, tornando assim uma fonte de contaminação que requer tratamentos adequados e muitas vezes específicos (SILVA *et al.*, 2012).

Desta forma, diante da problemática em pauta e tendo em vista a importância dos recursos hídricos, há a necessidade de tratamento de efluentes mais eficazes para a remoção de contaminantes, garantido assim a manutenção da qualidade de vida.

Por mais que exista em alguma indústria uma estação de tratamento de efluentes, muito destes necessitam de tratamentos auxiliares direcionados a remoção de contaminantes em pequenas concentrações de difícil degradação, como aqueles resultantes da contaminação de metais pesados e compostos orgânicos. Em função desta realidade, muitos esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento ou aprimoramento de tecnologias alternativas que garantam a degradação de matéria orgânica de diversas naturezas, possibilitando inclusive a completa mineralização.

Buscando-se, combater o problema da poluição da água, rápidos e significativos avanços no tratamento de águas residuais têm sido feitos, com destaque para os Processos Oxidativos Avançados (POAs) (DALPONTE, 2015).

Os POAs são tecnologias extremamente eficientes para o tratamento de efluentes, uma vez que estes processos destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente

removê-las para outra fase. A aplicação dos POAs é relevante quando os efluentes contendo poluentes orgânicos não são tratáveis por meio de técnicas convencionais, devido a sua elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade (MIRZAEI *et al.*, 2017).

Estes processos consistem em técnicas de degradação oxidativa nos quais ocorre geração de espécies derivadas do oxigênio altamente oxidante, capazes de promover a degradação parcial ou total da matéria orgânica. Dentre os principais radicais oxidantes gerados no POAs, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é o mais estudado, devido ao seu alto poder reativo e baixa seletividade. Devido à sua alta reatividade, com potencial redox de $E^\circ(\cdot\text{OH}) = +2,8V_{\text{NHE}}$, radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos mais simples como CO_2 e H_2O (OLIVEIRA, 2015). Alternativas promissoras aos radicais hidroxila tem sido investigadas através dos radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) possuindo potencial redox $E^\circ(\text{SO}_4^{\cdot-}) = +2,6 V_{\text{NHE}}$, tornando-o bastante reativo e com comprovada estabilidade em uma ampla faixa de pH (QIN *et al.*, 2018).

Em relação a estes processos tecnológicos, a fotocatalise heterogênea se destaca como sendo uma alternativa vantajosa e que tem como princípio a ativação de um semicondutor pela luz solar ou artificial. A fotocatalise heterogênea envolve reações redox induzidas pela radiação (através dos fótons) na superfície de semicondutores (catalisadores) como, por exemplo, dióxido de titânio (TiO_2), sulfeto de cádmio (CdS), óxido de zinco (ZnO), trióxido de tungstênio (WO_3), sulfeto de zinco (ZnS), óxido de cobre (CuO) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Estes tipos de processos possibilitam o desenvolvimento de sistemas ativos do tipo heterogêneo, que operam em pH próximo da neutralidade, bem como possibilitam serem recuperados e reutilizados sem geração de resíduos (KHAKI *et al.*, 2017).

Outro processo oxidativo que têm contribuições significativas para solução da problemática apresentada são as reações Fenton. O seu processo de oxidação baseia-se na decomposição de H_2O_2 mediante presença de íons Fe^{2+} , que por sua vez origina o radical hidroxila, sendo este o principal agente de degradação da molécula orgânica (MUNOZ *et al.*, 2015). Nas reações Fenton a geração de radicais hidroxila podem ser realizadas quando o ferro se encontra na mesma fase que a molécula orgânica, se caracterizando um Fenton homogêneo, ou quando o ferro está em uma fase diferente da solução contendo o composto orgânico, neste caso a reação se caracteriza como Fenton heterogêneo.

As reações Fenton baseadas no uso de peróxido de hidrogênio e metais que possuem mais de um estado de oxidação, geralmente metais de transição, são conhecidos como processos

“*Fenton-like*”. Nestes sistemas a geração de radicais hidroxila ocorre quando o peróxido de hidrogênio reage com o metal em um ciclo redox (WANG *et al.*, 2016). Em vista disto, a utilização de catalisadores a base de ferro e cobre, como por exemplo, Ferritas de Cobre (CuFe_2O_4), tem ganhado ênfase em catálise heterogênea devido suas diversas aplicações, inclusive nos POAs, no que se refere a fotocatalise, reações Fenton e *Fenton-like*. Entre outros íons de metais de transição presentes em ferritas que podem atuar como catalisadores em processos *Fenton-like*, os íons Cu^{1+} podem gerar radicais $\cdot\text{OH}$, funcionando como ativador na decomposição do H_2O_2 (LÓPEZ-RAMÓN *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018).

Diante deste contexto, vários nano fotocatalisadores tem se apresentado como promissores candidatos a atuarem com eficiência nos POAs juntamente com principais semicondutores já estudados e conhecidos pela literatura, como por exemplo, o TiO_2 , um fotocatalisador comum em purificação ambiental, devido à capacidade de oxidação e redução de água, biologicamente e quimicamente inerte, alta fotoatividade, não toxicidade e *band gap* largo. No entanto, a sua separação e recuperação das soluções aquosas se apresentam como desafios. Por um outro lado, as ferritas como fotocatalisadores magnéticos são bons candidatos devido a presença de grupos hidroxilas superficiais, suas características químicas e estabilidade, não-carcinogenicidade, *band gap* estreito e suas interessantes propriedades magnéticas, o que facilita os processos de separação (GOLSHAN *et al.*, 2018).

Em vista desse fato, a formação de um hétero-sistema envolvendo TiO_2 e CuFe_2O_4 pode ser uma maneira eficiente de obter um catalisador com propriedades magnéticas e fotocatalíticas para aplicação em processos oxidativos avançados.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar a síntese do catalisador híbrido $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ com diferentes proporções mássicas, avaliando a caracterização e o uso do material em Processos Oxidativos Avançados envolvendo Fotocatálise e oxidação fotoquímica.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir os catalisadores isolados de CuFe_2O_4 e TiO_2 ;
- Obter o catalisador híbrido $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ por dois diferentes métodos de síntese variando a proporção de CuFe_2O_4 em 5%, 10% e 20% em massa no catalisador para cada método de síntese;
- Caracterizar todos os materiais obtidos;
- Avaliar o desempenho fotocatalítico dos catalisadores sintetizados na degradação de Azul de Metileno;
- Avaliar o desempenho do catalisadores produzidos na oxidação fotoquímica de Azul de Metileno utilizando duas fontes oxidantes diferentes, peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio, para a degradação de Azul de Metileno;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes

Até 1856 a maioria dos corantes eram de origem natural, tendo como fonte de matéria prima as folhas, flores, raízes, e além destes até poderiam ser encontrados corantes que partiam de substâncias de origem animal. O químico responsável pela síntese do primeiro corante sintético foi William Henry Perkin, que sintetizou a malveína na metade do século XIX (OLIVEIRA, 2013).

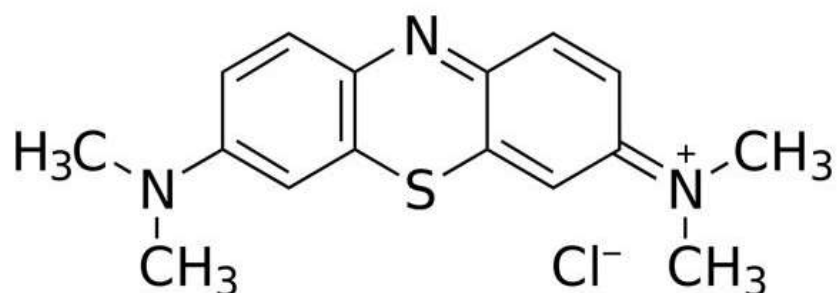
Os estudos destes materiais sintéticos se desenvolveram e observou-se que estes são geralmente constituídos de moléculas que possuem grupos conhecidos como cromóforo e um grupo funcional (SILVA, 2016). O primeiro grupo é responsável pelas características ligadas a cor do corante e o segundo é responsável pela fixação no mesmo na fibra.

De forma geral, os corantes podem ser inorgânicos ou orgânicos, e atualmente são obtidos de forma sintética. Uma definição conhecida é que corantes são substâncias químicas que absorvem luz e a reflete em um comprimento de onda específico, o que proporciona um cor característica a estes. (LIMA *et al.*, 2007).

Os corantes fazem parte dos poluentes presentes em efluentes têxtil, dando o aspecto de cor, bem como fazendo com que diminua sua biodegradabilidade (TONIOLLO *et al.*, 2015). A indústria têxtil utiliza corantes reativos, pois durante o processo este é estável e de fácil utilização, no entanto, apresentam boa solubilidade em água e baixa fixação nas fibras, de modo que o que não se fixa é perdido e se torna efluente (MELO *et al.* 2016, SEN *et al.*, 2016).

Dentre diversos corantes sintéticos, o Azul de Metileno (AM), um corante catiônico, possui destaque por ser bastante empregado na indústria têxtil, sendo também encontrado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons (FABRICIO *et al.*, 2010, TERAN, 2014). O Azul de Metileno se apresenta como um corante básico e faz parte da classe dos corantes tiazínico. Além disto o Azul de Metileno é orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool (KARIMI *et al.*; 2006). A Fig. 1 abaixo ilustra a estrutura molecular do corante Azul de Metileno.

Figura 1 – Estrutura molecular do corante Azul de Metileno.



Fonte: RAMÍREZ, 2017

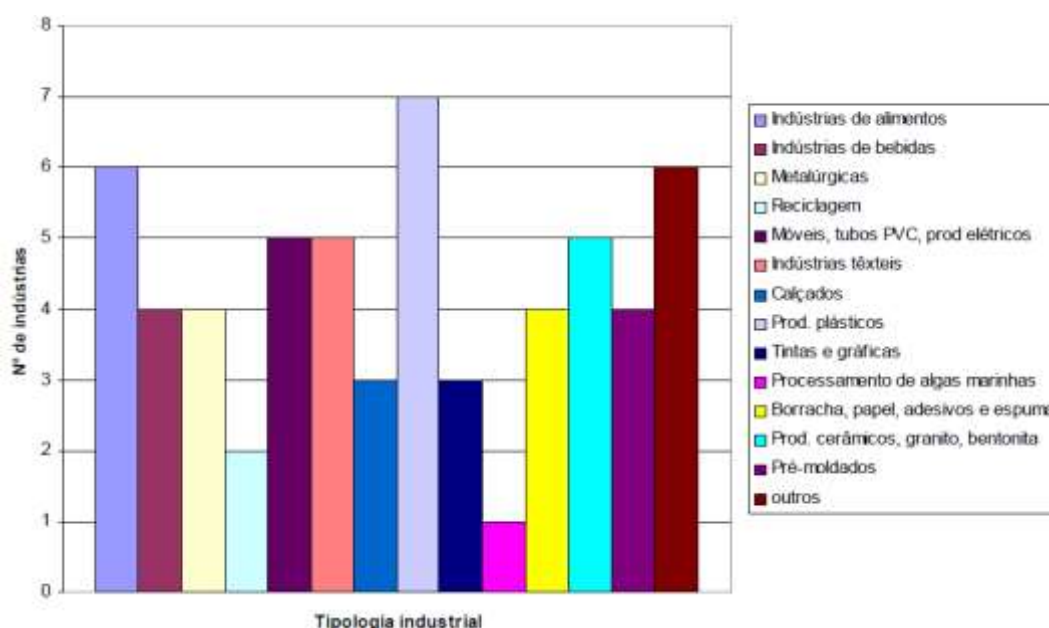
3.2 Efluente têxtil

O consumo de grandes quantidades de água e uso de corantes nos processos de transformação fazem parte do setor têxtil, tornando este seguimento industrial um dos mais poluidores de águas de superfície através da geração de efluentes. Estes efluentes têxteis possuem alta carga orgânica atrelada a uma elevada toxicidade. Estas condições são causadas pela presença dos corantes, polímeros e organoclorados (FILHO, 2012; SILVA e OLIVEIRA, 2012).

A descarga de efluentes têxteis sem tratamento adequado nos meios aquáticos, podem desencadear diversos efeitos como o rápido consumo de oxigênio dissolvido, causando desequilíbrios no ambiente. Alguns destes desequilíbrios é o impedimento da passagem da luz solar devido à presença de cor associada aos corantes, bem como alterando as atividades de fotossíntese do meio, e desta forma, gerando efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (ALMEIDA *et al.*, 2016; OLIVEIRA, 2013).

Neste contexto, a CINEP efetuou um mapeamento por tipologia industrial relacionada com o número de indústrias que lançam seus efluentes no riacho Mussuré, e foi constatada uma quantidade considerável de indústrias têxteis que lançam seus efluentes no riacho Mussuré (ABRAHÃO, 2006). Na Fig. 2 é apresentado este mapeamento e o número de indústrias têxteis, assim como os demais setores industriais.

Figura 2 – Mapeamento da tipologia industrial relacionada com o número de indústrias que lançam seus efluentes no riacho Mussuré.



Fonte: CINEP, ABRAHÃO, 2006.

Comumente as técnicas de remoção dos corantes presentes nos efluente envolvem, principalmente, processos físicos, onde se destacam a adsorção em carvão ativado, a ultra filtração e coagulação química (SILVA, 2016). Contudo, nestes processos ocorrem apenas a transferência de fase, não mineralizando os contaminantes, havendo a necessidade de regeneração de materiais, o que desta forma incentiva a criação de processos destrutivos eficientes.

Os tratamentos biológicos muitas vezes são inviabilizados a depender dos efluentes industriais devido a uma grande variedade de misturas de compostos orgânicos e inorgânicos que dificultam a caracterização, sendo estes constituídos por substâncias de difícil degradação e tóxicas, afetando a atividade dos microrganismos (ZANELLA, 2010).

3.3 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se apresentado como alternativa capaz de mineralizar (degradar) uma vasta gama de compostos orgânicos, possuindo diversas classes de processos, vencendo algumas limitações encontradas nos tratamentos convencionais mencionados anteriormente. A base destes processos químicos parte, principalmente, da geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são espécies radicalares oxidantes (HEWER, 2006).

A ampla capacidade de oxidação do radical hidroxila é conhecida, possuindo curto tempo de meia-vida e se apresenta como uma espécie não seletiva. Sua rápida cinética de reação para compostos orgânicos observa-se constantes com variação entre 10^6 e 10^{10} $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ torna estes radicais eficientes para degradação de compostos poluentes. (MICHAEL *et al.*, 2012). As vantagens dos POAs se dão pelo fato de que os radicais $\cdot\text{OH}$ podem ser gerados a partir de diferentes rotas. Neste sentido, segundo alguns autores (MONTEAGUDO *et al.*, 2013) os POAs podem ser divididos em fotoquímicos e não-fotoquímicos, conforme descrito na Tab. 1 abaixo.

Tabela 1 – Classificação de POAs de acordo com a literatura.

Processos Oxidativos Avançados (POAs)	
Processos Não-Fotoquímicos	Ozonização em meio alcalino (O_3/OH^-)
	Ozonização com peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
	Processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e similares
	Oxidação eletroquímica
	Radiólise, plasma não térmico, entre outros.
Processos Fotoquímicos	Fotólise da água em ultravioleta a vácuo (UV/Vácuo)
	Ultravioleta com peróxido de hidrogênio (UV/ H_2O_2)
	Ultravioleta com ozônio (UV/ O_3)
	Processo foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Luz}$) e relacionados
	Fotocatálise heterogênea e outros.

Fonte: SALAZAR, 2009.

Outras divisões podem ser encontradas, mas uma bastante conhecida é que os POAs podem ser divididos em sistemas de reações homogêneas ou reações heterogêneas, mas que também segue uma classificação similar a apresentada na tabela acima. (MARCELINO, 2014).

‘Independente das divisões apresentadas na literatura, os princípios e aplicações destes processos vem sendo apresentados em revisões e sendo cada vez mais detalhados nos últimos anos (VALLEJO *et al.*, 2015; ARAÚJO *et al.*, 2016). Seguindo esta compreensão os processos não-fotoquímicos não serão apresentados nesta revisão, apenas os processos fotoquímicos pertinentes as aplicações do presente trabalho.

3.3.1 Fotocatálise Heterogênea

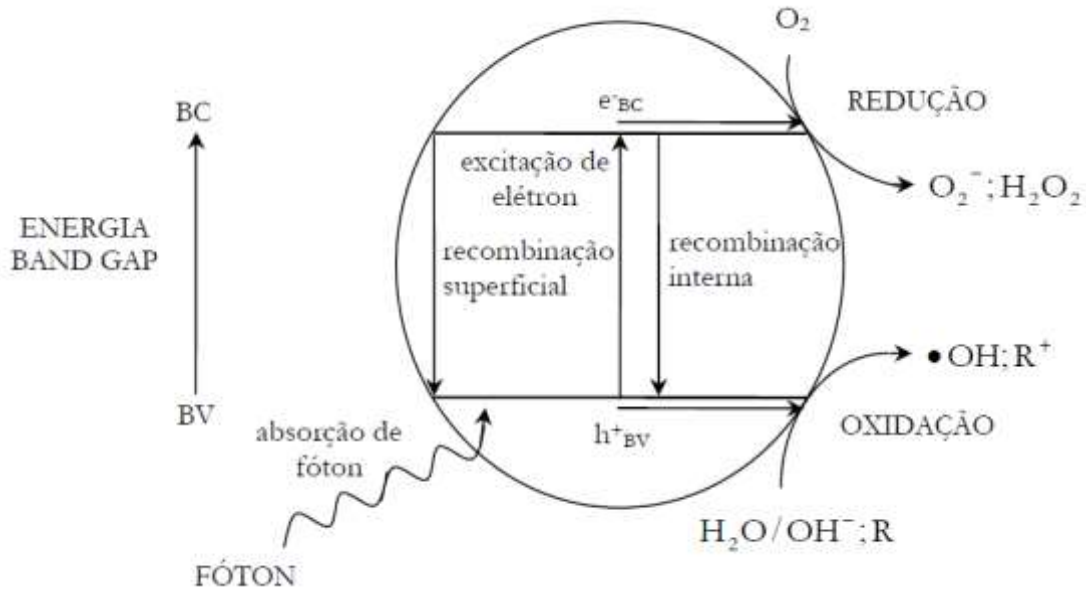
Fotocatálise heterogênea é um tipo de POA que envolve a ativação de uma partícula, sendo esta um semicondutor, através de uma fonte de luz, artificial ou solar, iniciando o processo de geração de radicais $\cdot\text{OH}$ (FERREIRA, 2005, DALPONTE, 2015). Estes semicondutores apresentam suas regiões de energia: a banda de valência (BV), região de mais baixa energia e banda de condução (BC), região de mais alta energia. A região existente entre essas bandas é chamada de *band gap*.

O processo fotocatalítico é iniciado quando um fóton de energia maior ou igual à energia de *band gap* incide sobre a partícula do semicondutor e é absorvido pela mesma, um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução, levando a geração simultânea de uma vacância na banda de valência (h^{+}_{BV}) e de um excesso de elétrons na banda de condução (e^{-}_{BC}). Uma vez formado par e^{-}_{BC}/h^{+}_{BV} (elétron/vacância ou elétron-lacuna), estas cargas podem migrar para a superfície da partícula resultando em sítios oxidantes e redutores (SALAZAR, 2009; RAMALHO; 2016; HEWER, 2016).

As vacâncias geradas mostram potenciais bastantes positivos na faixa de +2,0 a +3,5V, dependendo do semicondutor e das condições de pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico (DALPONTE, 2015)

O esquema ilustrado a seguir, Fig. 3, mostra de forma simplificada os mecanismos por trás dos princípios de excitação de uma partícula de um semiconductor genérico (SC) na presença de radiação, indicando suas bandas de valência e de condução, bem como a geração de radicais livres responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas.

Figura 3 – Mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor.



Fonte: FERREIRA, 2005

Onde: R = contaminante e R⁺ = radical orgânico intermediário.

De forma mais detalhada e partindo do mecanismo apresentado na Fig. 3, as equações a seguir abordam as principais reações que ocorrem quando um semiconductor (SC) é irradiado, onde é possível observar que várias espécies transientes de alta reatividade são formadas, além dos radicais $\bullet\text{OH}$. A reação 1 que se inicia é a fotoativação do semiconductor (SC) mediante presença de luz ($h\nu$) (DONG *et al.*, 2015)



A vacância gerada pela fotoativação do semiconductor na reação anterior, reage com a água adsorvida formando uma segunda reação 2 que tem como produto o radical hidroxila, deixando-o disponível para oxidar diversas espécies orgânicas.



Os radicais livres também podem ser gerados entre a vacância e o grupo $\text{OH}^-_{(\text{ads})}$ conforme a reação 3 (JARDIM,2014 *apud* FERREIRA,2015).



A eficiência do sistema reacional está diretamente ligada as possíveis recombinações do par elétron-lacuna, as quais transformam energia em calor, havendo a necessidade de se retirar o elétron da banda de condução do meio reacional, conforme é mostrado na reação 4 (GUPTA *et al.*,2011).



Por tal razão, muitas vezes utiliza-se a aeração artificial, uma vez que O_2 fornecido atuará como um acceptor deste elétron gerando o radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) ou o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), podendo desencadear uma série de reações que favorecerão a geração $\cdot\text{OH}$, assim como degradação espécies orgânicas, conforme mostra as reações abaixo.



A reação 5 acima faz com que a etapa possível de recombinação, definida na reação 4, não ocorra com tanta facilidade (DANTAS, 2015). O produto da reação 5, o radical $\cdot\text{O}_2^-$, produz o radical $\text{HO}_2\cdot$ na reação 6 que segue.



Estes radicais reativos obtidos nas reações de 5 e 6 podem participar da formação do peróxido de hidrogênio em outras reações que seguem.



A geração de H_2O_2 no meio é importante pois sua decomposição pode produzir radicais $\cdot OH$ quando exposto a uma fonte de luz, conforme reação 10 (ARAÚJO, 2016).



Além desta reação, outras reações 11 e 12 podem favorecer a formação do radical hidroxila uma vez que ocorre a decomposição do H_2O_2 por outras duas rotas, a primeira pela reação com o superóxido e a segunda reação com os elétrons da banda de condução (OLIVEIRA, 2015).



Obviamente as reações de recombinação descrita na reação 4 são prejudiciais para a eficiência dos processos fotocatalíticos, já que diminuem o número de processos de transferência de carga e etapas subsequentes (HENDERSON, 2011). Assim, a eficiência da fotocatalise depende da competição entre diferentes processos de transferência de cargas na interface do semicondutor, envolvendo os elétrons e as vacâncias positivas, bem como suas desativações através das reações de recombinação.

3.3.2 Processos Fenton

Henry J. H. Fenton, em seus estudos, realizou a oxidação do ácido tartárico via H_2O_2 na presença de íons ferro, e observou que tais íons catalisavam a reação de oxidação do ácido. A partir da década de 60 este tipo de reação se apresentou como um novo caminho dentro dos POAs para mineralização de diversos compostos, principalmente os orgânicos e vem sendo amplamente aplicado (DANTAS, 2005).

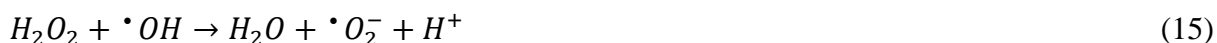
Desta forma, ficou conhecido como reações Fenton ou reações de Fenton, a decomposição de H_2O_2 via Fe^{2+} em uma única fase (homogêneo) ou em fases distintas (heterogêneo). Portanto, a reação do processo de geração de $\cdot OH$ segue abaixo (OLIVEIRA, 2015).



O processo é continuado, uma vez que o agente ativador, Fe^{2+} , é restaurado pelo Fe^{3+} , produto da reação 13 (XU *et al.*, 2012).



Altas concentrações de H_2O_2 no meio podem ser prejudiciais, uma vez que o H_2O_2 reage com o $\cdot OH$ livre, destruindo-o, reduzindo a eficiência do processo, conforme reação 15.



Outro fator que limita e influencia o desempenho do processo é o pH do meio. Em pH alcalino, há o favorecimento da decomposição do H_2O_2 , diminuindo a eficiência como mostra a reação abaixo.



Mesmo que o processo Fenton ou foto-Fenton sejam eficientes, em sistemas homogêneos há uma desvantagem na aplicação devido a sua forte dependência com o pH (abaixo de 4), gerando um gasto com grandes quantidades de ácido (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Além disso há necessidade posteriores de neutralização do meio, acarretando gastos com reagentes e formação de lodos, bem como ter que atender a estequiometria de Fe^{2+} e H_2O_2 em solução. Com tais implicações apresentadas pelo Fenton homogêneo é necessário alternativas de sistemas mais ativos e eficientes, sendo este do tipo heterogêneo, operando em condições que independam da faixa de pH que estes possam ser recuperados e reciclados após o processo de degradação sem geração de resíduos (NEYENS e BAEYENS, 2003).

WU *et al.* (2015) apresentaram a utilização dos óxidos de ferro magnéticos com o intuito de aplicação em processos do tipo Fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea com a possibilidade de serem reciclados, por serem de baixo custo e sem ocorrer a formação de lodos, como o caso do hidróxidos de ferro, $Fe(OH)_3$. Com intuito de promover a velocidade de formação de Fe^{2+} (reação 14), o principal ativador no processo de geração de radicais hidroxila nas reações de Fenton, proporcionando melhores taxas de oxidação, diversas investigações têm levado a reações do tipo Fenton-like (BOKARE e CHOI, 2014).

A presença de radiação dos complexos Fe^{3+} em solução aquosa, leva a formação dos ativadores da reação de Fenton, Fe^{2+} , e estes por sua vez na presença de H_2O_2 desenvolvem a reação 13 para a formação de radicais $\cdot OH$ (CARDENÃ, 2009; RAMALHO *et al.*, 2017).



Este processo das reações do tipo Fenton na presença de radiação é comumente chamado de processo foto-Fenton. Além do uso de UV/Visível para melhorar a eficiência das reações de Fenton, há uma preocupação na escolha dos catalisadores presentes nos sistemas foto-Fenton heterogêneo. A escolha de um catalisador adequado possibilita maiores gerações de radicais $\cdot OH$ e atuarem nas reações do tipo *Fenton-like* (BOKARE e CHOI, 2014).

Um destes casos são os catalisadores que apresentam múltiplos estados de oxidação, ocorrendo ciclos redox, com geração e regeneração de estados oxidados e reduzidos que interagem sinergicamente nas reações Fenton. Wang *et al.* (2018), constataram estes processos ao estudar óxidos contendo dois metais de transição, ferro e cobre, na qual o cobre se apresentou como fonte de geração de radicais $\cdot OH$ ao reagir com H_2O_2 . As reações 18 e 19 abaixo, demonstram este esquema de redução e oxidação de íons cobre via H_2O_2 .



Desta forma, catalisadores com base em óxidos bimetálicos tem se apresentado como efetivos em reações *Fenton-like*, e tem sido alvo de investigações de suas propriedades, métodos de síntese, bem como estudos de mecanismos de reação (WANG *et al.*, 2015).

3.4 Fotocatalisadores

Semicondutores conhecidos como TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS e Fe_2O_3 podem atuar como materiais catalíticos em sistemas de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua propriedade eletrônica. Contudo, muitas vezes combinar fotoestabilidade e fotoatividade não acontece de forma satisfatória, como por exemplo o semicondutor CdS que apesar de absorver

radiação até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{+2} e enxofre, tornando sua utilização inviável em muitos processos de tratamento de efluente (FRANÇA, 2015).

Idealmente, um semicondutor empregado no processo de fotocatalise heterogênea, com a finalidade de degradar compostos orgânicos, deve ser quimicamente inerte; fotoestável; de fácil produção e uso; e não representar riscos ambientais nem a saúde humana (SALAZAR, 2009). De acordo com o potencial dos semicondutores, para a oxidação ou a redução da água, pode-se dividi-los em três grupos: redutores, redox e oxidativos. A Tab. 2 a seguir apresenta esta classificação e o que cada um significa.

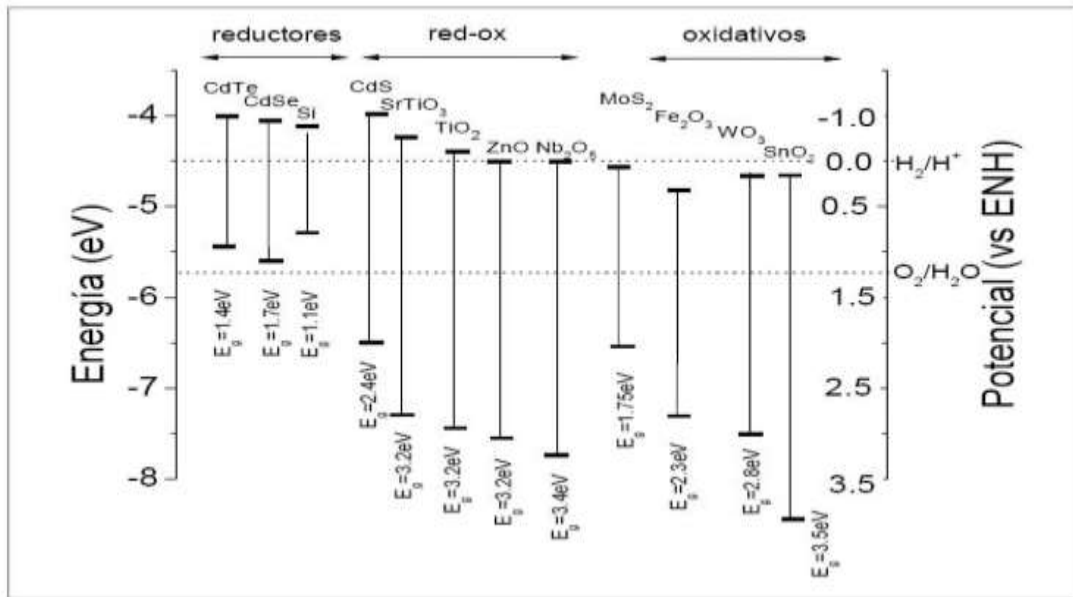
Tabela 2 – Grupos de semicondutores baseados na oxidação ou redução da água.

Grupos de Semicondutores	
Redutores	Podem promover a redução da água e gerar H_2 , sem que haja a mudança de seu potencial de oxidação, pois estes são fracos para oxidá-la
Redox	Neste caso, existe a possibilidade de oxidar ou reduzir a água
Oxidativos	Podem oxidar a água e gerar O_2 , uma vez que a banda de valência está localizada em um potencial energético suficientemente negativo. Sem a mudança do potencial de redução da banda de condução não há como ocorrer a redução da água.

Fonte: SALAZAR, 2009

Na Fig. 4 estão representados esquematicamente o potencial redox dos semicondutores e seus respectivos grupos de acordo com o que está descrito na Tab. 2.

Figura 4 – Posição relativa das bandas de condução e de valência de alguns semicondutores.



Fonte: RODRÍGUEZ *et al.*, 2006.

Existem alguns critérios para selecionar um semicondutor para atuar como um bom fotocatalisador. Dentre estes critérios destaca-se a escolha de um potencial redox da banda de valência adequado, além de apresentar fotoativação dentro do intervalo de radiação UV-visível, assim como possuir resistência a fotocorrosão, não ser tóxico e elevada área específica (OLVEIRA, 2013).

Algumas estratégias são utilizadas a fim de melhorar a aplicação destes fotocatalisadores. Entre eles pode ser citado os principais pontos da Tab. 3.

Tabela 3 – Principais estratégias aplicadas para melhorar a eficiência de fotocatalisadores.

Melhorias na eficiência de fotocatalisadores	
Modificação do semicondutor	Utilizado para aperfeiçoar a resposta à radiação na eficiência da separação elétron-lacuna, minimizando sua recombinação.
Sistema de semicondutores acoplados	A fotoativação de um semicondutor produz uma resposta em cadeia na interface entre eles, aumentando a eficiência de separação de cargas foto geradas e a resposta a radiações menos energéticas.
Fotocatalisadores suportados com aplicação de potenciais elétricos	Esta estratégia separa as reações anódicas e catódicas, reduzindo drasticamente a recombinação elétron-lacuna.

Fonte: DOMÈNECH et al., 2001 *apud* SALAZAR, 2009.

Dos fotocatalisadores mais utilizados até o momento, destacam-se os semicondutores de larga banda, particularmente, o TiO_2 , o qual apresenta uma elevada estabilidade química, na qual se torna útil para trabalhar em diferentes faixas de pH, ao mesmo tempo em que é capaz de produzir transições eletrônicas por absorção de radiação ultravioleta (SOUSA, 2016).

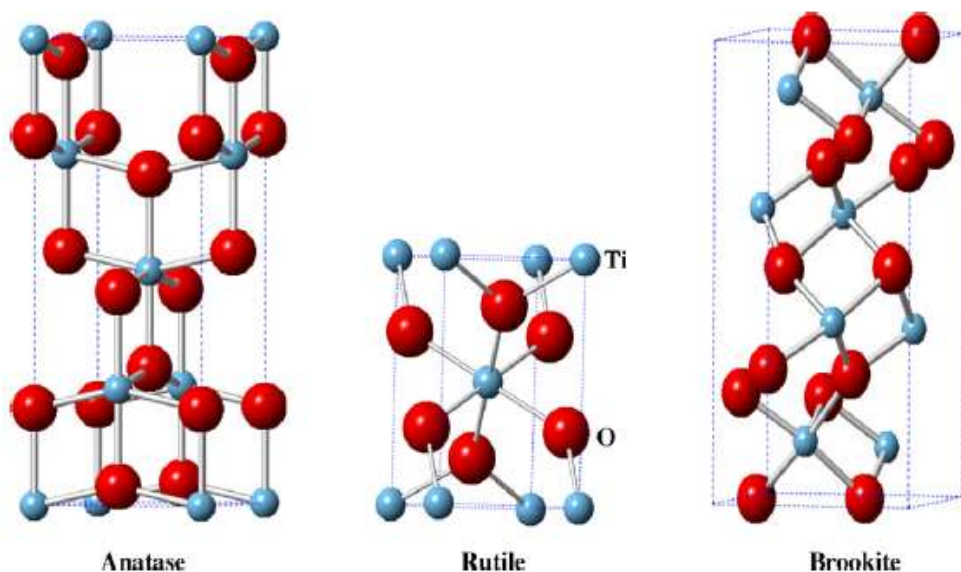
As estratégias apontadas na Tab. 3 vêm sendo investigadas para melhorias dos sistemas fotocatalíticos baseados no uso de TiO_2 , principalmente aquelas relacionadas a modificação de TiO_2 com íons impregnados em sua superfície, assim como o uso de outros semicondutores acoplados ao TiO_2 . Esta última estratégia tem apontado os efeitos sinérgicos entre os semicondutores acoplados, tornando-os os sistemas mais eficientes.

3.4.1 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O quarto elemento metálico mais abundante na Terra é o Titânio (perdendo apenas para o Alumínio, Ferro e Magnésio), sendo o nono mais abundante de todos os elementos, constituindo 0,63% da crosta terrestre. O dióxido de titânio (TiO₂) possui propriedades associadas à absorção luz UV abaixo de 387 nm e permite um potencial de movimentos eletrônicos para a superfície (DALPONTE, 2015).

O TiO₂ é um sólido, cujo ponto de fusão é 1800°C. As quatro formas cristalinas de TiO₂ encontradas na natureza, são, anatase (tetragonal), brookita (ortorrômbica), rutilo (tetragonal) e TiO₂ B (monoclínico). Estão apresentadas na Fig. 5 as principais estruturas cristalinas do TiO₂ (HENDERSON *et al.*, 2011).

Figura 5 – Principais estruturas cristalinas do TiO₂.



Fonte: ETACHERI *et al.*, 2015.

As estruturas do rutilo, anatase e brookita podem ser discutidas em termos de octaedros (TiO₂⁶⁻). As estruturas diferem entre si pela distorção de cada octaedro e pela distribuição e contato de vértices (ETACHERI *et al.*, 2015).

A energia de *band gap* da forma anatase (3,23 eV ~384nm) é maior que da forma rutilo (3,02eV ~ 411nm). Este *band gap* menor da forma rutilo, contribui para que a recombinação do par elétron-vacância ocorra com maior frequência e probabilidade, e tem sido considerada

como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica da forma anatase (DALPONTE, 2015; ETACHERI *et al.*, 2015).

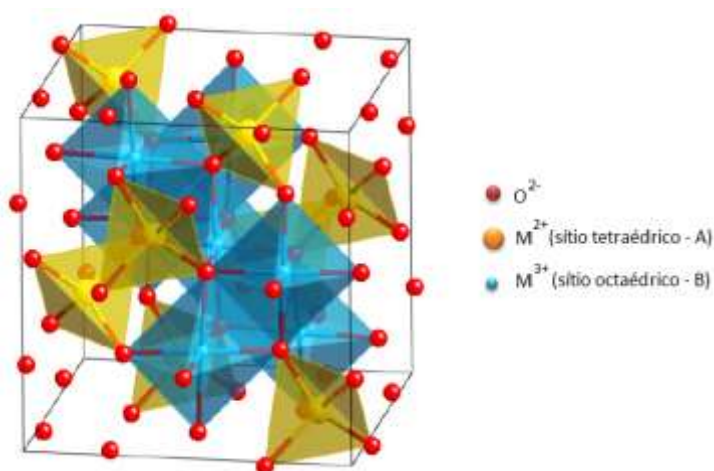
O octaedro do rutilo não é regular, mostrando pequenas distorções ortorrômbicas, ao passo que na anatase o arranjo octaédrico é significativamente distorcido, com uma simetria menor que a ortorrômbica (HENDERSON *et al.*, 2011). Estas diferenças estruturais resultam em densidades e estruturas de bandas eletrônicas diferentes.

3.4.2 Ferritas

Nos estudos iniciais das ferritas, as mesmas referiam-se a cristais com estrutura espinélio. Porém, atualmente as ferritas referem-se a toda a família de óxidos de ferro, que inclui espinélio, granadas, hexaferritas e ortoferritas (ANDRADE, 2012). Desta forma as ferritas fazem parte de uma ampla classe de óxidos que mostram propriedades magnéticas significativas e que têm sido investigadas e aplicadas nas últimas décadas (TEHRANI-BAGHA, *et al.*, 2016; ANDRADE, 2012). A maioria das ferritas contribuíram para novas aplicações do campo da nanotecnologia avançada.

O tipo da estrutura nomeada como espinélio está relacionada ao mineral espinélio de fórmula $MgAl_2O_4$, cuja representação geral é dada por AB_2O_4 . Nas ferritas os cátions A e B são particularmente cátions metálicos com diferentes números de valência (SILVA, 2012; XU *et al.*, 2012). O cátion A se apresenta como divalente e o B como trivalente. A Fig. 6 apresenta um esquema ilustrativo de uma célula unitária do tipo espinélio, com as posições dos sítios e suas respectivas valências (SILVA, 2012; ANDRADE, 2012).

Figura 6 – Esquema representativo de uma célula unitária do espinélio AB_2O_4 .



Fonte: [www.som.we.cmu.edu/structures/S060-MgAl₂O₄.html](http://www.som.we.cmu.edu/structures/S060-MgAl2O4.html), acessado em 29/08/2018.

As ferritas tem surgido como importantes fotocatalisadores em aplicações de POAs nos processos envolvendo reações do tipo Fenton, pois apresentam princípios de excitação de elétrons e promoção dos mesmos para regiões de maior densidade energética, favorecendo geração de radicais reativos e não seletivos como acontece com outros materiais fotocatalíticos de boa eficiência na degradação de compostos orgânicos (TEHRANI-BAGHA *et al.*, 2016).

3.4.2.1 Ferritas de Cobre ($CuFe_2O_4$)

Shetty *et. al* (2017) efetuaram estudos morfológicos, de impedância e estudos fotocatalíticos de diferentes ferritas do tipo espinélio variando os cátions (MFe_2O_4 , com $M = Cu, Zn$ e Ni), sendo produzidas por reação de combustão em estado sólido para degradação do corante verde malaquita e constatou uma propriedade característica das ferritas que é um *band gap* curto. Este fato permite que a ativação do material seja realizada de forma mais efetiva se comparado com semicondutores que possuem largo *band gap*.

Sharma *et. al* (2016) realizaram um estudo comparativo similar ao de Shetty, mas com um acréscimo de um cátion (MFe_2O_4 , com $M = Cu, Zn, Ni$ e Co), sintetizado pelo método sol-gel e com o intuito de aplicação em foto-Fenton para degradação do Azul de Metileno.

Sharma chegou a mesma constatação de Shetty acerca do curto *band gap* das ferritas. Tanto Sharma quanto Shetty, independente da distinta aplicação dos trabalhos, chegaram a

mesma conclusão em relação a escolha da melhor ferrita em seus estudos comparativos. A ferrita de cobre (CuFe_2O_4) se saiu promissora em ambos os trabalhos.

A CuFe_2O_4 estudada por Shetty *et. al* (2017) apresentou nos estudos de impedância (isto é, a capacidade de um circuito resistir ao fluxo de uma determinada corrente elétrica) uma alta taxa de transferência de cargas e uma baixa taxa de recombinação. A CuFe_2O_4 produzida por Sharma *et. al* (2006) obteve significativa área BET de $97 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O *band gap* das ferritas de cobre foi o mais curto no comparativo, assumindo valores de 1,9 eV nos trabalhos de Shetty *et. al* (2017). A capacidade de reutilização das ferritas de cobre também foi constatada e se manteve sem perdas significativas nos quatro ciclos apresentados nos trabalhos de ambos os autores. Além disto, todas ferritas produzidas em ambos os trabalhos mostraram propriedades magnéticas. Todos estes fatores juntos favorecem os princípios fotocalíticos, bem como aplicações em foto-Fenton, justificando assim o potencial promissor das ferritas, em particular as de cobre.

As ferritas de cobre também têm se destacado por atuarem como ativadoras de algumas fontes oxidantes, como é o caso de peroximonossulfato ($\text{PMS}/\text{HSO}_5^-$) e persulfato ($\text{PS}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), devido a presença do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$, com conseqüente formação do radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) (SILVA *et al.*, 2015).

O $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ é uma forma relativamente nova de oxidante que tem sido investigada, principalmente em escala de bancada (BEDNARZ *et al.*, 2018). A oxidação por persulfato é aplicada para degradar vários contaminantes, como eteno clorados, etano clorados, clorofenóis, bisfenol, HPA, componentes e aditivos de gasolina, e ainda vários compostos orgânicos voláteis (GUO *et al.*, 2018).

A ativação por CuFe_2O_4 de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ é explicada devido à presença dos metais de transição com mais de um estado de oxidação, como segue a reação genérica abaixo, com M = metal de transição (GUO *et al.*, 2018; QUIN *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2015).



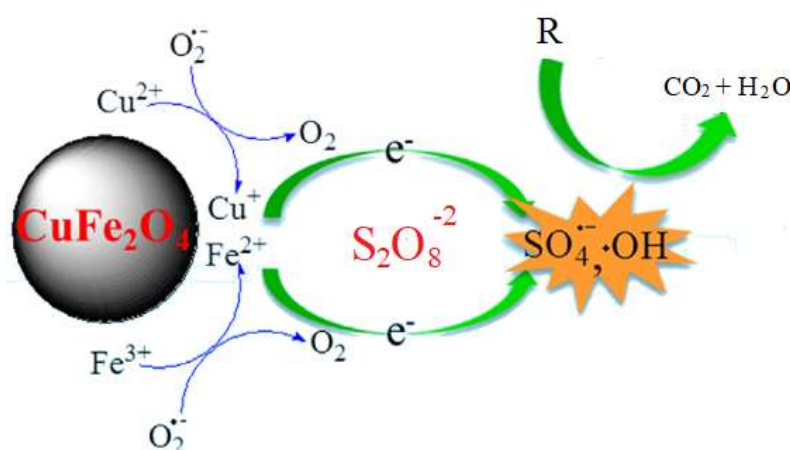
Uma vez formado o radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ em meio aquoso o mesmo pode reagir com moléculas de água e ser uma fonte de geração de radicais $\cdot\text{OH}$, conforme reação que segue (REN *et al.*, 2013; MIAO *et al.*, 2018)



Acerca da utilização das ferritas e fontes de radicais sulfatos, destaca-se os estudos de Ding *et al.* (2013) na degradação de Tetrabromobisfenol (TBBPA). Ding e colaboradores obtiveram 100% de remoção com 10 mgL^{-1} de TBBPA em 30 minutos através da ativação de $0,2 \text{ mmolL}^{-1}$ de PMS utilizando $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de CuFe_2O_4 produzidas pelo método sol-gel. O catalisador ainda apresentou potencial de reutilização em 5 novos ciclos sem perdas significativa de eficiência.

Um dos trabalhos recentes que reforçam a aplicação dos radicais $\text{SO}_4^{\cdot-}$, são os estudos de Quin *et al.* (2018) que apresenta mecanismos de degradação de Bifenilpoliclorado através de PMS com ativação via nanopartículas de CuFe_2O_4 . Na Fig. 7, observa-se o esquema ilustrativo da ativação de PS via ferrita de cobre para degradação de um composto orgânico (R).

Figura 7 – Ativação de PS via CuFe_2O_4 .



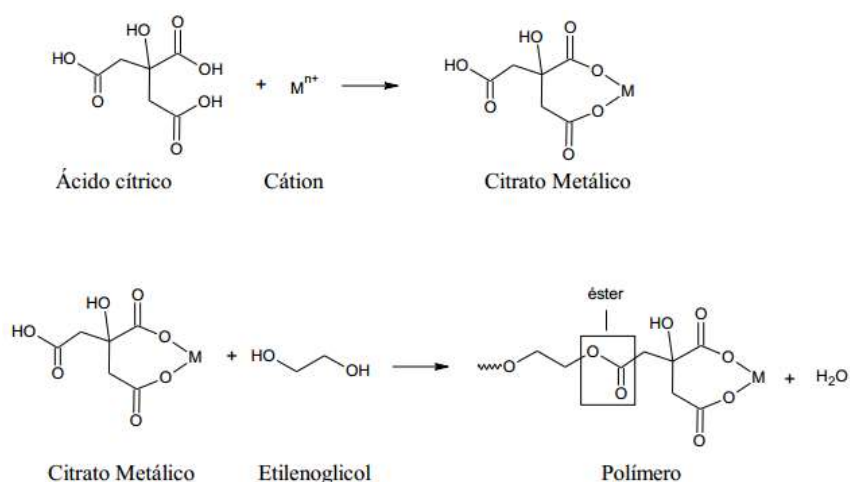
Fonte: Adaptado de QUIN *et al.*, 2018.

3.5 Síntese pelo método do precursor polimérico (método Pechini)

A obtenção de nanopartículas depende da escolha adequada do método de síntese, sendo este um passo crucial, uma vez que o melhor controle da área superficial específica deve ser garantido pelo método, assim como pequeno tamanho de partícula e baixo grau de aglomeração (LAFREDI *et al.*, 2005). Partindo disto, o método conhecido por precursor polimérico, destaca-se entre outros métodos de síntese química pois possibilita composições químicas reprodutíveis, assim como um melhor controle do tamanho de partícula com estruturas estáveis e com grande pureza (MUÑOZ *et al.*, 2017; LAFREDI *et al.*, 2005).

Este método sol-gel consiste na reação de esterificação entre um poliálcool e um ácido policarboxílico, de modo a ocorrer a formação de um polímero organometálico a partir da simultânea quelação dos íons metálicos (MIRZAEI *et al.*, 2016; LAFREDI *et al.*, 2005). O poliácido é preparado inicialmente, usando comumente o ácido cítrico. Nesta etapa os componentes metálicos desejados são inseridos mediante o seu sal respectivo. A solução se mantém aquecida numa temperatura de aproximadamente 80°C por 24 horas. Após este tempo de aquecimento o poliálcool é adicionado, normalmente etilenoglicol, seguida de elevação da temperatura para aproximadamente 120°C. A reação de esterificação se inicia e se obtém uma resina polimérica. Na Fig. 8 são representadas as reações químicas que acontecem durante o processo (RIBEIRO *et al.*, 2011)

Figura 8 – Mecanismo de reação de formação do polímero no método Pechini.



Fonte: NERIS, 2014.

Após a pirólise e calcinação da resina polimérica os óxidos dos respectivos cátions são obtidos, mediante liberação de matéria orgânica remanescente no material (BRITO, 2009).

3.6 Síntese por mistura de óxidos em duas etapas

Um método comumente utilizado na misturas de pós isolados é baseado na mistura simples de óxidos feita em duas etapas. Este método consiste em obter os materiais puros ou isolados numa etapa inicial, com o intuito de promover sua mistura numa etapa posterior. Nesta primeira etapa de síntese, que se resume a produzir os materiais puros, os mesmos podem ser obtidos por um método de síntese mais adequado, de acordo com a finalidade da aplicação. Na

segunda etapa os materiais sintetizados são misturados, sendo comumente realizada a mistura por moagem (REIS, 2014; BERTOLDI *et al.*, 2015).

Reis (2014) sintetizou pós constituídos de Lantânio, Gálio, Magnésio e Estrôncio por misturas de óxidos e carbonatos puros, ou materiais de partidas, a saber La_2O_3 , Ga_2O_3 , MgO e SrCO_3 , realizando repetidos processos de moagem e calcinação (REIS, 2014).

Coelho (2015) produziu ferritas de bário (BaFe_2O_4) por meio de misturas de resíduos de óxidos da indústria de trefilaria, à qual se dedica a transformação de aço laminado e arame zincado para fabricação de diversos produtos. O material foi obtido por mistura dos óxidos em proporções estequiométricas mediante moagem e sinterização com intuito de alcançar propriedades desejadas (COELHO, 2015). Seus resultados apontaram propriedades magnéticas do material obtido com tempos de moagem e sinterização de 2 horas, condições estas que são boas para aplicação em escala industrial.

Sivakumar *et. al* (2013) em seus estudos realizou a mistura do óxido natural de ferro e titânio, ilmenita (FeTiO_3) com TiO_2 em diferentes proporções (1 a 5% em massa de FeTiO_3), seguindo um método de síntese em duas etapas, porém, em solução alcoólica na presença de ácido oxálico com calcinação após 12h a 500°C por 3horas, diferente dos processos convencionais apresentados acima. Os autores aplicaram este material para degradação fotocatalítica de dois corantes RY 84 e RB5, obtendo 100% de remoção de 50 mgL^{-1} , de ambos os corantes, em 80 minutos e na presença de 6 mgL^{-1} de H_2O_2 com o catalisador 3% $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$. Tal metodologia se apresenta promissora, porém, é pouca investigada pela literatura, requerendo novos estudos.

4. METODOLOGIA

4.1 Síntese do catalisador $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ a partir do método Pechini modificado

A rota de síntese química empregada para a produção do catalisador híbrido segue o método de Pechini modificado. Baseado nos estudos de Ribeiro *et. al* (2011), foi definida a razão molar de ácido cítrico/cátion metálico de 3:, variando em massa o percentual de 5, 10 e 20% de CuFe_2O_4 .

Inicialmente foi preparado o TiO_2 uma vez que ele é a base de cálculo e que o mesmo seria utilizado na síntese de formação do híbrido $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Foram adicionadas 600 mL de água destilada em um béquer, seguido de aquecimento até aproximadamente 80°C utilizando uma chapa de aquecimento com agitação magnética. A proporção adequada de ácido cítrico foi adicionada lentamente na água, com agitação até ser completamente dissolvido. Após solubilização do ácido, a fonte de titânio, isopropóxido de titânio, foi adicionada levemente a solução. A reação foi deixada por aquecimento durante 24 horas e com a temperatura controlada na faixa de 70°C a 80°C .

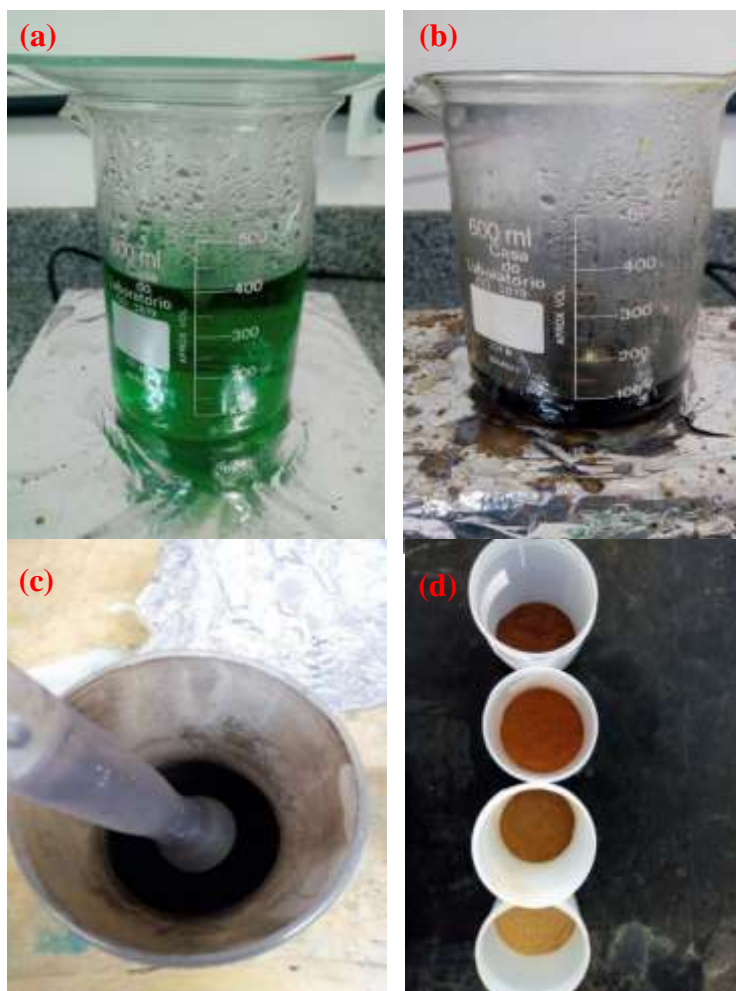
Ao término destas 24 horas, procedeu-se a adição do etilenoglicol em excesso em relação ao ácido cítrico (60:40) com conseqüente aumento de temperatura para aproximadamente 115°C . A formação da resina polimérica foi iniciada e após algumas horas a mesma foi obtida, seguida de pirólise em forno mufla a 400°C durante 1 hora. O precursor obtido foi então macerado e peneirado numa peneira de 200 Mesh, para, em seqüência, ser calcinada a 500°C por 4 horas.

A síntese do catalisador híbrido segue de forma semelhante os passos descritos anteriormente. A formação do catalisador $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pelo método Pechini modificado foi proposta durante a formação da ferrita com o dióxido de titânio já preparado. Uma solução de ácido cítrico foi preparada seguindo as relações já definidas e as fontes metálicas, sulfato de ferro e nitrato de cobre, foram adicionadas na solução numa razão molar 2:1 (Fe:Cu), proporção relacionada a formação da ferrita. Prosseguiu-se com o tempo de 24 horas de reação sob aquecimento de aproximadamente 80°C .

Pouco antes de finalizar as 24 horas da etapa anterior, 5 gramas de TiO_2 foram pesadas e adicionadas num béquer a parte com a devida quantidade de etilenoglicol necessária da reação

de esterificação, com uma pequena quantidade de água sob agitação e sem aquecimento por 2 horas, a ponto de formar uma pasta de TiO_2 . Após este tempo esta pasta de TiO_2 foi adicionada a solução preparada inicialmente e aguardou a formação de uma resina. Para obtenção do catalisador foi realizada a pirólise da resina a 400°C por 1 hora, seguida calcinação a 500°C por 2 horas. O processo descrito anteriormente foi repetido variando a quantidade de ferrita de cobre a ser obtida em 5, 10 e 20% em massa relacionada com a quantidade fixa de TiO_2 . A Fig. 9 apresenta resumidamente algumas fases da produção.

Figura 9 – Fases de produção do catalisador pelo método Pechini iniciando pela (a) formação do quelato; seguido de (b) obtenção da resina; com posterior (c) preparação do precursor para (d) obtenção do pó após a calcinação



Fonte: Autor (2018).

4.2 Síntese do catalisador $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ a partir da mistura dos óxidos isolados

A segunda proposta de síntese do catalisador segue o método proposto por Sivakumar *et. al* (2013), que parte dos materiais isolados preparados numa primeira etapa com realização da mistura dos mesmos numa etapa posterior.

A primeira etapa consistiu na obtenção da CuFe_2O_4 e do TiO_2 , ambos preparados isoladamente pelo método Pechini, seguindo os passos descritos anteriormente. A mistura dos óxidos foi dada inicialmente pela dispersão de CuFe_2O_4 em etanol, mediante béquer sob agitação. Após este processo, ácido oxálico foi adicionado lentamente a suspensão alcoólica. Com a solubilização completa do ácido oxálico seguiu-se com a adição de TiO_2 realizada lentamente. Esta suspensão alcoólica contendo CuFe_2O_4 , ácido oxálico e TiO_2 foi mantida por 12 horas sob agitação sem aquecimento. Ao fim deste processo, a solução foi posta para secar por 1 hora, seguida imediatamente de calcinação a 500°C por 3 horas.

Para fins de comparação dos métodos, as mesmas proporções em massa de CuFe_2O_4 foram investigadas (5, 10 e 20%) em relação a uma quantidade fixa de TiO_2 . A Fig. 10 apresenta a suspensão alcoólica em agitação após a adição dos materiais obtidos isoladamente.

Figura 10 – Mistura simples dos óxidos em solução alcoólica intermediada por ácido oxálico.



Fonte: Autor (2018).

4.3 Lavagem dos Catalisadores

A lavagem dos catalisadores foi efetuada para a retirada de matéria orgânica e inorgânica proveniente dos precursores que ainda podem ficar remanescentes na superfície do material após a calcinação.

A lavagem se iniciou ao colocar o catalisador num béquer com água destilada e deixá-lo em agitação por 30 minutos. Após este processo o material lavado com água destilada, foi colocado num Erlenmeyer como mostrado na Fig. 11 e permaneceu em repouso por 6 horas. Após este tempo o sobrenadante foi retirado e seu pH medido e comparado com o pH da água destilada de lavagem que é o padrão. Este processo de lavagem é efetuado quantas vezes forem necessárias até que o pH do sobrenadante seja igual ou próximo do pH da água destilada usada na lavagem. Ao obter o material lavado, o mesmo foi seco em estufa por no mínimo 8 horas a 120° C.

Figura 11– Lavagem dos catalisadores para remoção de material não reagido.



Fonte: Autor (2018).

4.4 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores produzidos neste trabalho foram caracterizados na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LACOM) e no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), onde foram feitas as análises de infravermelho, difração de raios X e refinamento pelo método Rietveld de cada amostra.

4.4.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)

Esta análise foi proposta para investigar se o material desejado foi obtido, assim como avaliar as fases presentes nos catalisadores a medida que ocorre a variação do percentual de CuFe_2O_4 . Os difratogramas foram obtidos com o auxílio de um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000). As medidas varreram a faixa entre 5° e 80° (2θ).

4.4.2 Análise de Infravermelho

As análises de Infravermelho foram obtidas com o intuito de observar as bandas de absorção referentes as ligações de interesse presente em cada material sintetizado. Os espectros foram realizados na região do infravermelho, de 400 a 4000 cm^{-1} . As análises foram feitas a partir de pastilhas de KBr com o auxílio do aparelho IRPrestigie-21 da Shimadzu.

4.4.3 Refinamento pelo Método Rietveld

Este método é amplamente usado para caracterização estrutural de compostos cristalinos. Este método foi empregado para investigar as informações analíticas dos materiais obtidos ao efetuar o refinamento, que consiste num ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico.

4.4 Ensaios de degradação do corante Azul de Metileno

Todos os ensaios foram realizados utilizando Azul de Metileno como molécula modelo, com reações ocorrendo em batelada, em béquer de 1 L, utilizando o equipamento Jar Test (Alkafit, modelo 403) para agitação mecânica da solução e sob incidência de uma lâmpada Sun Light 300W (ULTRA-VITALUX, 230 V, OSRAM) para simular a luz solar. As reações ocorreram dentro de uma estrutura em forma de caixa feito em madeira, na qual a luz ficou acoplada na parte superior e folhas de alumínio foram revestidas nas paredes do interior da caixa de reação.

Os testes foram realizados no Laboratório de Catálise Ambiental (LACAM) da Universidade Federal da Paraíba e tiveram duração entre 60 e 120 minutos. Os primeiros experimentos realizados foram para avaliar as propriedades fotocatalíticas dos materiais produzidos. No decorrer de cada ensaio foram coletadas alíquotas de 5 mL em tempos definidos, seguido de centrifugação a 4000 rpm por 10 minutos para separação das fases através de centrífuga analógica (Centrilab, modelo 80-2B). Em cada alíquota foi analisada a concentração de Azul de Metileno através de leitura no espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-1280) mediante curva de calibração, no comprimento de onda em 665 nm.

Os ensaios posteriores foram realizados utilizando diferentes agentes oxidantes, peróxido de hidrogênio 30% (Química Moderna, Brasil) e persulfato de potássio +99% (SPLabor - Synth), para avaliar a eficiência na degradação do Azul de Metileno, juntamente com o catalisador. O método de coleta e demais processos de análise para estes ensaios posteriores seguem o que foi descrito anteriormente.

Parâmetros como, concentração de Azul de Metileno, vazão de ar, pH inicial, concentração de catalisador e concentração de agentes oxidantes foram definidos previamente e desta forma, o presente trabalho não teve como objetivo buscar uma condição ótima através da avaliação individual de cada um dos parâmetros citados acima.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óxidos isolados e as duas sínteses propostas para obtenção do catalisador $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ em diferentes proporções mássicas de CuFe_2O_4 , geraram no total doze amostras a serem caracterizadas e aplicadas. Partindo do método Pechini modificado, nove amostras foram obtidas, sendo duas referentes aos óxidos isolados, quatro relacionadas aos materiais somente pirolisados e o restante relacionado aos materiais calcinados após a pirólise. Já pelo segundo método de mistura dos óxidos isolados, foram obtidos três materiais diferentes, sendo estes obtidos em diferentes proporções e todos calcinados.

Em termos de nomenclatura as amostras produzidas pelo método Pechini modificado serão assim definidas: TiO_2 calcinado (TiO_2), CuFe_2O_4 calcinada (CF), CuFe_2O_4 pirolisada (CFP), 5% $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pirolisado (P5), 10% $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pirolisado (P10), 20% $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pirolisado (P20), 5% $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ calcinada (TCF5), 10% $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ calcinada (TCF10), 20% $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ calcinada (TCF20).

As nomenclaturas das amostras obtidas pelo método de mistura dos óxidos isolados ficaram definidas como: 5% $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (M5), 10% $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (M10), 20% $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (M20). De agora em diante os termos utilizados para se referirem a algum material sintetizado seguirá os nomes acima definidos.

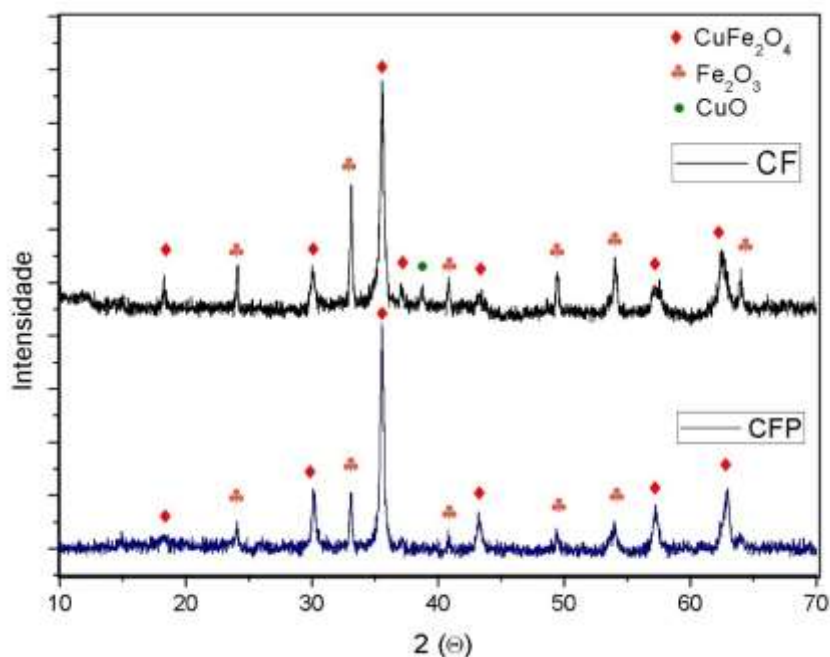
5.1 Caracterizações

5.1.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)

Nos resultados obtidos para análise da ferrita de cobre, no difratograma de raio X apresentado na Fig. 12, foi constatada a formação do material de interesse, CuFe_2O_4 de ficha cristalográfica JCPDS 77-0010, com seis picos intensos a 2θ de posição $18,5^\circ$, $30,2^\circ$, $35,8^\circ$, $43,03^\circ$, $57,05^\circ$ e $62,8^\circ$. Além disto, observou-se a presença de fases secundárias de óxidos de ferro e óxido de cobre. A presença do óxido de ferro na forma hematita, Fe_2O_3 , foi observada pela ficha cristalográfica JCPDS 85-0599, presente tanto na CF quanto na CFP, indicando uma perda de íons ferro da ferrita para formação Fe_2O_3 (PAVITHRADEVI *et al.* 2017). Já a fase tenorita do óxido de cobre, CuO , com ficha cristalográfica JCPDS 72-0629, não foi observada

na CFP, sendo encontrado apenas um pico na CF. Segue difratograma de raio X das duas CuFe_2O_4 obtidas por pirólise e calcinação pelo método Pechini.

Figura 12 – DRX apresentando os picos característicos da ferritas CF (500°C/2h) e CFP (400°C/1h).



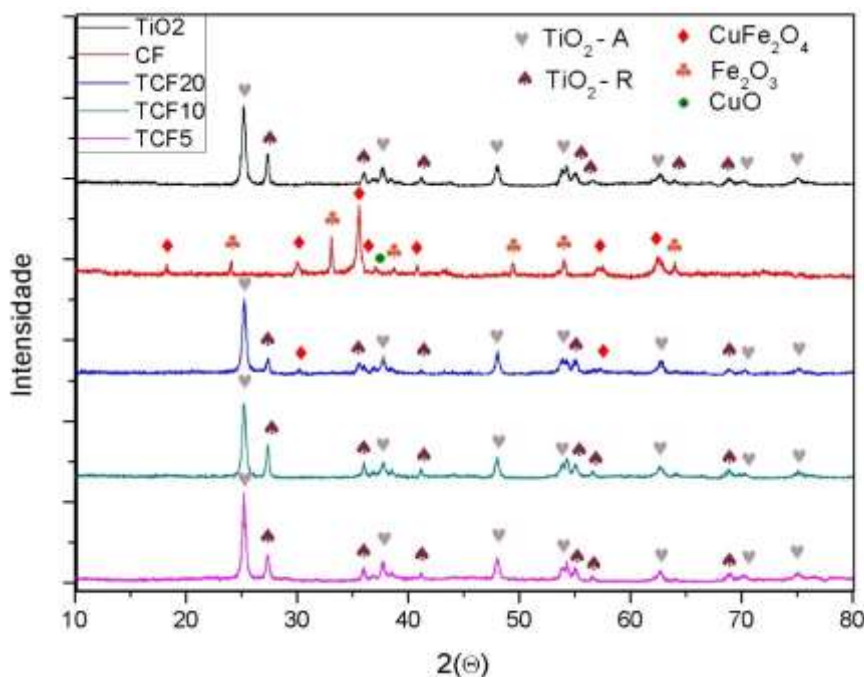
Fonte: Autor (2018)

Observa-se claramente que os picos da amostra CF se apresentam mais intensos e com ocorrência do surgimento de novos picos, se comparado a CFP, fato este relacionado ao tratamento térmico efetuado na amostra CF. A análise de DRX da amostra CF e CFP também exibiu a fase cristalina correspondente a uma estrutura cúbica ($Fd-3m$) da CuFe_2O_4 . Fato este concordante com a literatura (LOPEZ-RAMÓN *et al.*, 2018; LUADTHONG *et al.*, 2016), uma vez que a presença de uma fase tetragonal pode ser favorecida a depender do método de partida para a obtenção da ferrita, assim como de um tratamento térmico mais elevado.

A Fig. 13 apresenta o DRX dos catalisadores $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizados pelo método Pechini modificado proposto neste trabalho. Para facilitar a identificação dos picos, a presença dos óxidos dos materiais obtidos isoladamente, TiO_2 e CF, foram avaliados em conjunto com os híbridos produzidos.

O TiO_2 produzido apresenta definitivamente a fase anatase (TiO_2-A) e rutilo (TiO_2-R), com ficha cristalográfica de JCPDS 78-2486 e 73-2224 respectivamente, sendo os picos referentes a fase anatase mais intensos, o que pode ser um indicativo de que é uma fase dominante no material.

Figura 13 – DRX dos óxidos isolados em comparação com o híbrido $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizado pelo método Pechini modificado em diferentes proporções de CuFe_2O_4 .



Fonte: Autor (2018).

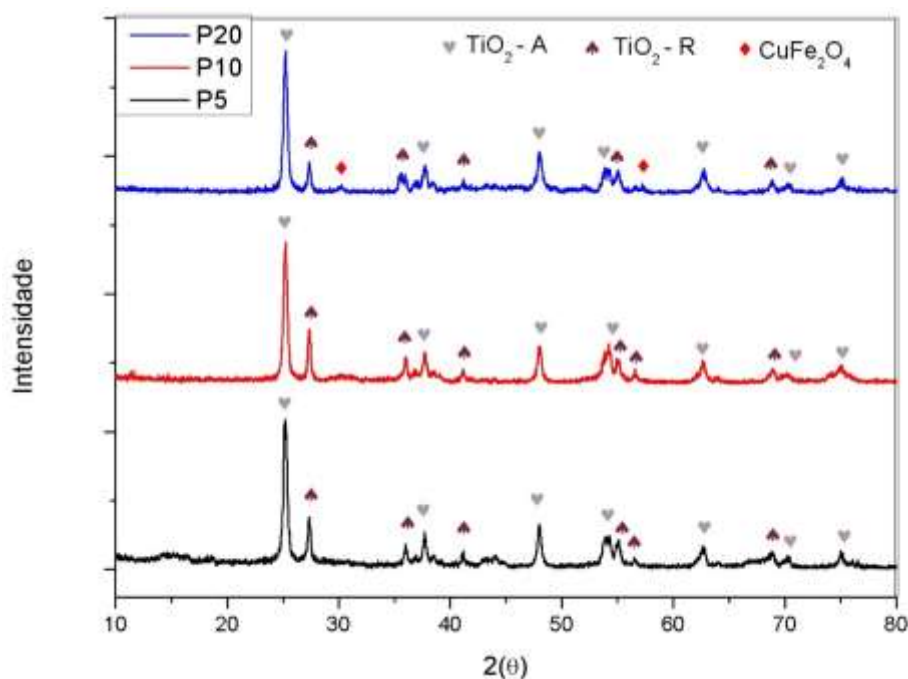
A partir do difratograma acima foi possível observar que a formação de CuFe_2O_4 (cúbica) acopladas em partículas de TiO_2 foi detectada na amostra TCF20, sendo conhecido os picos a 2θ de posição $30,2^\circ$ e $57,05^\circ$. Golshan *et. al* (2018) efetuaram uma síntese por sol-gel modificado, porém com formação de TiO_2 acoplado em nanopartículas de CuFe_2O_4 preparadas previamente por co-precipitação e detectaram a presença de ferrita de cobre em diversos picos, incluindo os descritos anteriormente. Com a presença da ferrita de cobre na amostra TCF20, observa-se que a intensidade dos picos da fase TiO_2 – R diminuiram consideravelmente e alguns já não são mais identificados, no entanto os picos da fase TiO_2 – A permanecem sem alteração.

Nas demais amostras, TCF10 e TCF5, não foi encontrado pico que caracterizasse a presença de CuFe_2O_4 , indicando que o percentual da mesma seja tão pequeno a ponto de não ser detectado na análise ou que não ocorreu a junção dos óxidos. Aparentemente os picos relacionadas a TiO_2 -A e TiO_2 -R nas amostras TCF10 e TCF20 não sofreram modificações significativas se comparada a amostra TiO_2 . Não foi evidenciado nenhum pico característico de Fe_2O_3 ou CuO nas três proporções dos híbridos $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

A análise de DRX das junções pirolisadas também foi avaliada e foi observado que mesmo com um tratamento térmico a 400°C por 1 hora, a presença de CuFe_2O_4 já pôde ser constatada na amostra P20. Todas as três amostras do difratograma da Fig.14 seguem o mesmo

padrão das amostras TCF20, TCF10 e TCF5, referente a posição dos picos com suas respectivas fase identificadas.

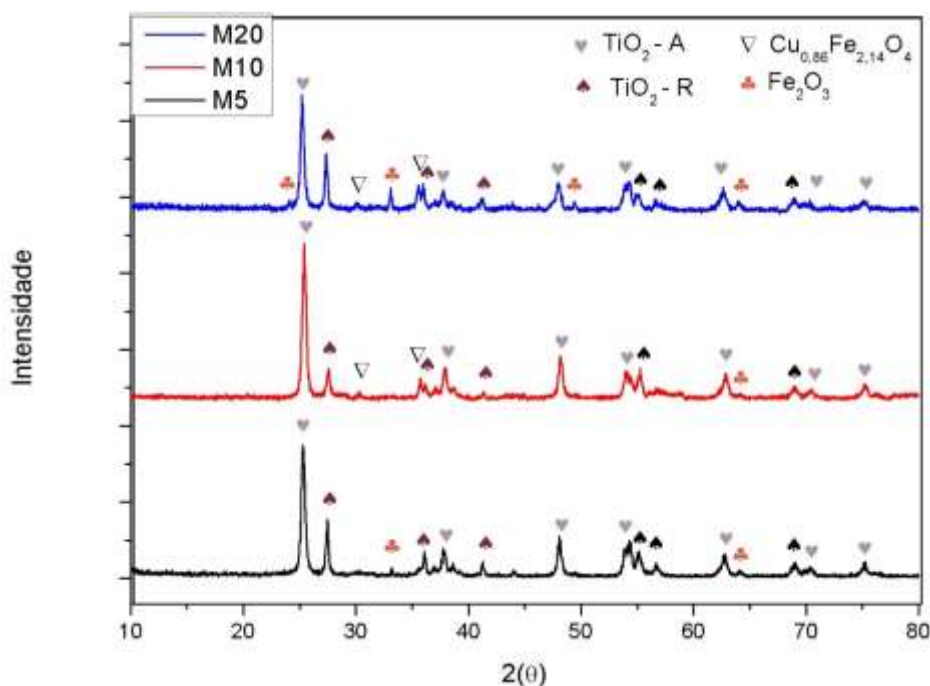
Figura 14 – DRX dos híbridos produzidos pelo método Pechini em diferentes proporções de CuFe_2O_4 somente pirolisados.



Fonte: Autor (2018)

Já em relação aos híbridos $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ obtidos em diferentes proporções de CuFe_2O_4 partindo do método de mistura dos óxidos isolados, observou-se no difratograma da Fig. 15 que nas amostras M20 e M10 há a presença de uma ferrita deficiente em íons cobre, $\text{Cu}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_4$ (cúbica) com ficha cristalográfica JCPDS 73-2315. O pico a 2θ de posição 30,2 é o mesmo da CuFe_2O_4 , no entanto o pico em 2θ de posição 35,52 se diferencia das ferritas obtidas anteriormente. Isto pode estar relacionado a agitação durante 12 horas em solução alcoólica na presença de ácido oxálico pode ter favorecido a perda de íons cobre via lixiviação durante a síntese, assim também como a influência da lavagem prévia da CuFe_2O_4 utilizada para a junção. Segue abaixo o DRX das amostras realizadas pela mistura dos óxidos isolados.

Figura 15 - DRX dos híbridos produzidos a partir da mistura dos óxidos isolados em diferentes proporções de CuFe_2O_4 .



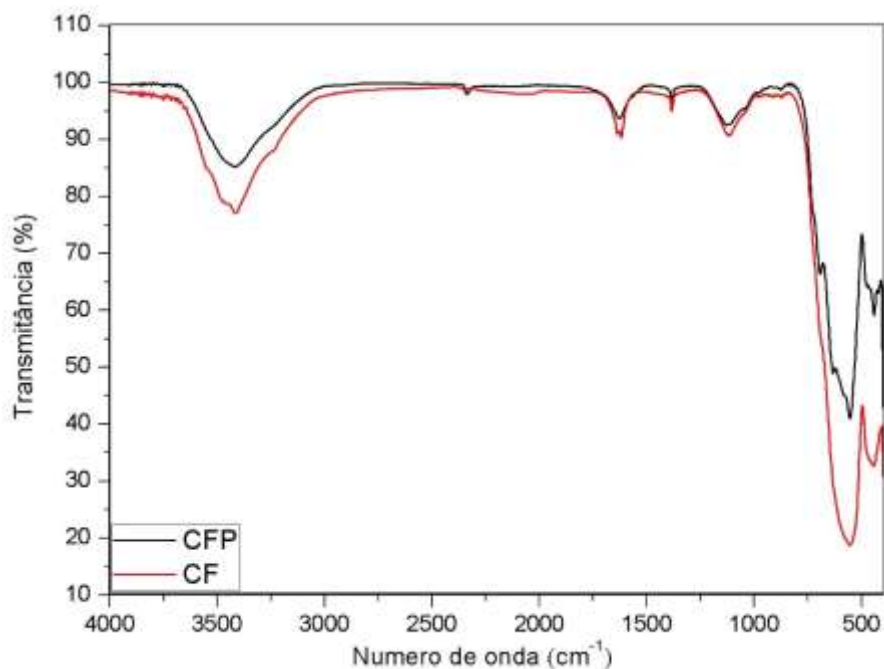
Fonte: Autor (2018)

Neste segundo método, diferentemente do proposto pelo primeiro método, em todas as amostras foram detectadas a presença de uma fase secundária de Fe_2O_3 , na qual a M20 apresenta diversos picos identificados no difratograma, indicando uma maior quantidade de hematita na amostra. As fases de $\text{TiO}_2\text{-A}$ e $\text{TiO}_2\text{-R}$ também foram observadas em todas as três amostras, no entanto, na amostra M10 os picos referentes a essas duas fases seguem o comportamento descrito na amostra TCF20, isto é, com destaque para os picos intensos da fase $\text{TiO}_2\text{-A}$ e diminuição da intensidade dos picos de $\text{TiO}_2\text{-R}$, se comparada com as demais amostras sintetizadas pelo mesmo método (M20 e M5).

5.1.2 Análise por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho obtidos para as amostras CF e CFP estão apresentados na Fig. 16, e mostram duas principais bandas de absorção entre 400 e 600 cm^{-1} . Os valores das bandas de absorção observados de $412\text{--}478\text{ cm}^{-1}$ e de $545\text{--}578\text{ cm}^{-1}$ apontam para a formação da estrutura de CuFe_2O_4 e estão concordantes com a literatura (DERAZ, 2010; JING *et al.*, 2015; DING *et al.*, 2016; PAVITHRADEVI *et al.* 2017).

Figura 16 – FTIR das amostras CF e CFP com as principais bandas de absorção da CuFe_2O_4 .



Fonte: Autor (2018)

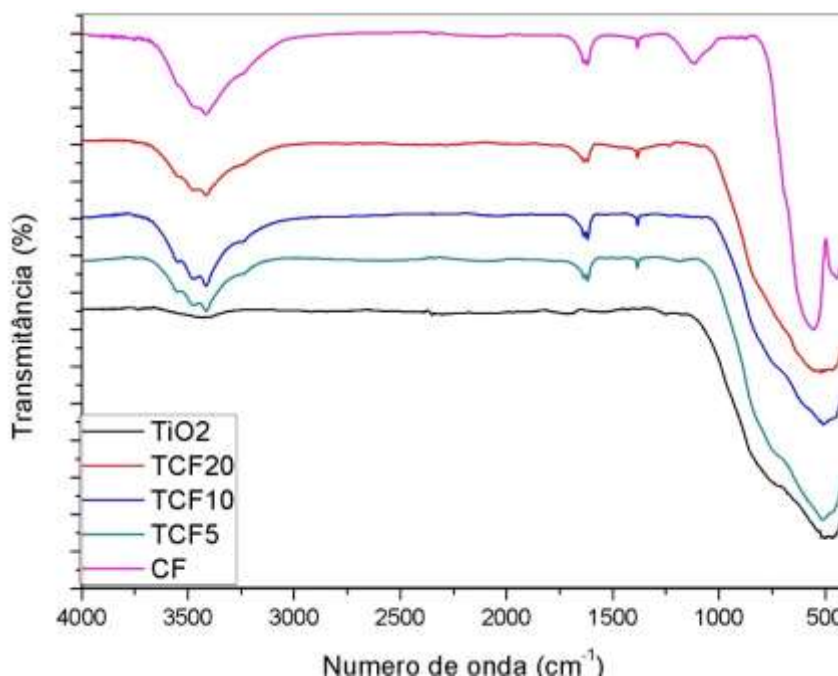
Nas ferritas, os íons metálicos estão situados em duas sub-redes diferentes, isto é, uma tetraédrica e outra octaédrica de acordo com a geometria e a distribuição dos átomos de oxigênio na configuração (ZHURAVLEV *et al.*, 2017). O espectro das ferritas apresentado acima comprova a existência das ferritas, uma vez que as duas bandas principais detalhadas anteriormente são devido ao alongamento das vibrações de óxidos metálicos relacionado a complexos octaédricos do tipo $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ e complexos tetraédricos do tipo $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ (WALDRON, 1995 *apud* ZHURAVLEV *et al.*, 2017). Desta forma, as bandas de absorção entre $412 - 478 \text{ cm}^{-1}$ são inerentes aos complexos octaédricos e a segunda banda de absorção entre $545 - 578 \text{ cm}^{-1}$ são inerentes aos complexos tetraédricos.

Observa-se que a CuFe_2O_4 calcinada apresenta estas duas regiões de absorção mais bem definidas, indicando a formação de complexos mais ordenados em relação a CuFe_2O_4 pirolisada. Estas diferenças entre as intensidades das bandas de absorção e sua mudança na posição das mesmas apresentadas pelas ferritas obtidas, podem ser causadas pela presença de impureza de Fe_2O_3 , distorção da rede local, bem como estar relacionado a distância entre os octaédricos e tetraédricos (DING *et al.*, 2016). O difratograma apresentado na Fig. 12, das ferritas obtidas, corrobora com os pontos acima em relação as diferenças nas principais bandas entre a amostra CF e CFP.

As intensidades de faixa de absorção a 871 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} são as características de sistema de ferrita de cobre, comumente em baixas temperaturas, devido a presença de hematita residual, assim como a presença de sulfato, ânion precursor, que não reagiu nem foi eliminado com tratamento térmico ou lavagem. As vibrações referentes as ligações C – O e C – C também são apresentadas na região de aproximadamente 1040 cm^{-1} – 1120 cm^{-1} , um indicativo de presença de matéria orgânica nas amostras. Em aproximadamente 1630 cm^{-1} há uma pequena banda de absorção referente a ligação H – O – H e o alargamento na faixa de absorção entre aproximadamente 3014 – 3640 cm^{-1} é devido as ligações de hidrogênio presentes na água, um indicativo de umidade no material.

Os espectros no infravermelho dos híbridos sintetizados pelo método Pechini modificado em diferentes proporções estão apresentados na Fig. 17, assim como os espectros dos materiais obtidos isoladamente, TiO_2 e CF. A análise de DRX das junções pirolisadas também foi avaliada e foi observado que mesmo com um tratamento térmico a 400°C por 1 hora, a presença de CuFe_2O_4 já pôde ser constatada na amostra P20.

Figura 17 – FTIR dos óxidos isolados em comparação com os híbridos $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizados pelo método Pechini modificado em diferentes proporções de CuFe_2O_4 .



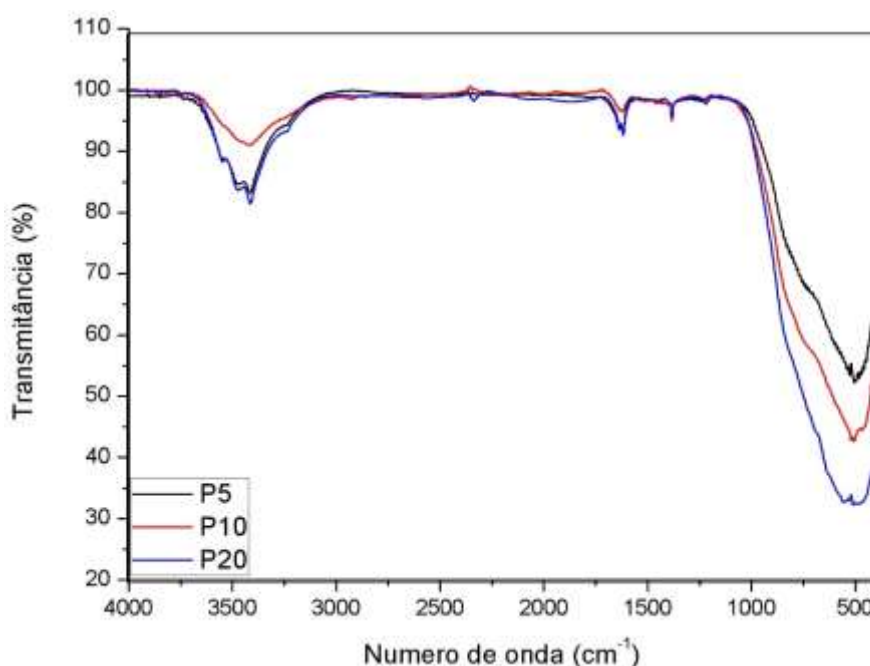
Fonte: Autor (2018)

As vibrações da ligação O-Ti-O correspondentes a região 400 – 600 cm^{-1} são observadas no TiO_2 . Além disto, não a ocorrência de bandas de absorção referentes a matéria orgânica ou a presença de umidade na amostra. As duas bandas principais esperadas para as ferritas não são

notadas nos híbridos sintetizados, uma vez que as bandas de absorção das ligações referente a $\text{TiO}_2 - \text{A}$, fase mais bem definida como foi comprovado no DRX, sobrepõe a região esperada para os complexos octaédricos e tetraédricos em todas as amostras TCF. As bandas de absorção referente as vibrações das ligações $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ e a presença de umidade nas amostras TCF ficaram explícitas, seguindo o padrão descrito anteriormente para as ferritas.

A Fig. 18 apresenta os espectros no infravermelho dos híbridos pirolisados, na qual observa-se um comportamento similar das bandas de absorção em relação as amostras TCF, contudo, a largura da banda de absorção é menor na região de $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Além disto, nesta mesma região a amostra P20 apresentou bandas mais intensas de absorção se comparado as amostras P10 e P5, possivelmente deve estar relacionado a presença de uma maior quantidade de CuFe_2O_4 na amostra.

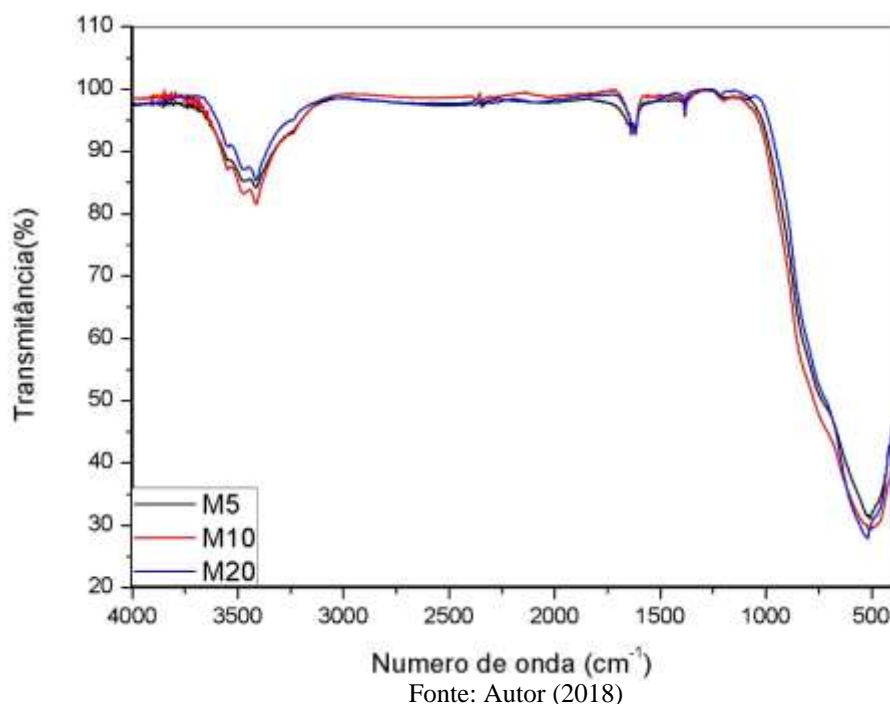
Figura 18 – FTIR dos híbridos pirolisados produzidos pelo método Pechini modificado em diferentes proporções de CuFe_2O_4 .



Fonte: Autor (2018)

Partindo do método de mistura dos óxidos isolados, têm-se nos espectros no infravermelho apresentado na Fig. 19 a presença de bandas de absorção nas regiões de $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$ é semelhante as obtidas nas amostras TCF e P, descritas anteriormente. A intensidade das bandas entre as amostras não sofreram significativas variações a medida que aumenta o percentual de ferrita, diferentemente do que foi obtido nas análises dos espectros para as amostras P.

Figura 19 – FTIR dos híbridos produzidos a partir da mistura dos óxidos isolados em diferentes proporções de CuFe_2O_4 .



5.1.3 Quantificação de fases pelo Método de Rietveld

A identificação das fases presentes nos catalisadores e uma avaliação espectroscópica através das principais bandas de absorção nos materiais obtidos, não são capazes de fornecer dados analíticos no que se refere a composição de cada óxido observado. Tendo em vista que este estudo emprega dois métodos diferentes de acoplamento de CuFe_2O_4 em TiO_2 , e aborda uma investigação dessa variação percentual em massa de CuFe_2O_4 , surge então a necessidade de quantificação dessa variação, o que possibilita compreender quais dos dois métodos se destaca como vantajoso em termos da junção proposta. Neste contexto, o método de Rietveld se apresenta como uma técnica robusta de análise estrutural de materiais cristalinos, possibilitando a análise quantitativa de fases em cada amostra. Este método foi implementado a partir dos difratogramas de raio X realizados e comparados com um padrão difratométrico de cada fase identificada, o que permite extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais.

A Tab. 4 e Tab. 5 apresentam a quantificação das fases encontradas para os catalisadores obtidos pelo método Pechini modificado e o método da mistura dos óxidos, respectivamente.

A partir dos dados dispostos abaixo, observa-se que o refinamento detectou a presença de CuFe_2O_4 em algumas amostras nas quais os difratogramas analisados não identificou. Isto é plausível de acontecer pois se estas quantidades forem bastante pequenas, os difratogramas não irão apresentar picos característicos e, portanto, não serão facilmente identificados.

Tabela 4 – Refinamento Rietveld das amostras sintetizadas pelo método Pechini modificado.

Amostras	Fase	Quantificação (%)
TiO₂	TiO ₂ - A	70,62
	TiO ₂ - R	29,38
CF	CuFe ₂ O ₄	51,95
	Fe ₂ O ₃	41,77
	CuO	6,28
CFP	CuFe ₂ O ₄	80,53
	Fe ₂ O ₃	19,47
TCF5	TiO ₂ - A	72,60
	TiO ₂ - R	27,40
TCF10	TiO ₂ - A	69,59
	TiO ₂ - R	29,6
	CuFe ₂ O ₄	0,81
TCF20	TiO ₂ - A	75,88
	TiO ₂ - R	18,69
	CuFe ₂ O ₄	4,60
	Fe ₂ O ₃	0,83
P5	TiO ₂ - A	70,7
	TiO ₂ - R	28,82
	CuFe ₂ O ₄	0,48
P10	TiO ₂ - A	66,81
	TiO ₂ - R	32,15
	CuFe ₂ O ₄	1,04
P20	TiO ₂ - A	78,01
	TiO ₂ - R	17,70
	CuFe ₂ O ₄	4,29

Fonte: Autor (2018)

Tabela 5 – Refinamento Rietveld das amostras sintetizadas pelo método de mistura dos óxidos.

Amostras	Fases	Quantificação (%)
M5	TiO ₂ - A	69,07
	TiO ₂ - R	28,25
	CuFe ₂ O ₄	1,73
	Fe ₂ O ₃	0,95
M10	TiO ₂ - A	75,4
	TiO ₂ - R	20,24
	CuFe ₂ O ₄	3,85
	Fe ₂ O ₃	0,52
M20	TiO ₂ - A	57,94
	TiO ₂ - R	31,45
	Fe ₂ O ₃	6,93
	CuFe ₂ O ₄	3,68

Fonte: Autor (2018)

O TiO₂ isolado, base para todas as sínteses, se apresenta com um material bem sintetizado e com percentuais de fase anatase e rutilo próximo ao TiO₂ comercial P25 da Degussa (75% de anatase e 25% de rutilo). A presença de um maior percentual de anatase na amostra é vantajosa para aplicações fotocatalítica uma vez que a faixa de absorção desta fase é mais próxima da luz visível, apresenta uma maior área de superfície por unidade de volume, maior densidade de agrupamento e um transporte de elétrons mais eficiente do que as outras fases (DIEBOLD, 2003; OHAMA et al., 2011; PENA, 2015).

Através do refinamento da CF, catalisador de partida para produção dos híbridos empregando o segundo método, observa-se a concordância com o difratograma desta no que se refere a presença de fases secundárias de Fe₂O₃ e CuO, no entanto, um teor considerável de hematita foi obtido, fazendo com que sua pureza diminuísse em relação a amostra pirolisada (CFP).

Ao sofrer um tratamento térmico, a CF perde aproximadamente 30% da fase de interesse, CuFe₂O₄, em relação a CFP, o que pode estar associado a um déficit de ferro e cobre na ferrita formando então os óxidos separados (hematita e tenorita). Devido a baixa temperatura

e ao menor tempo associado ao tratamento da amostra CFP, não há presença de CuO, corroborando com as análises de DRX.

A impregnação de CuFe_2O_4 no TiO_2 enquanto ocorre sua formação (síntese proposta pelo primeiro método), não foi compatível com os valores esperados em nenhuma das amostras TCF e P. A amostra TCF5 foi a única entre todas que não foi obtido CuFe_2O_4 e nenhuma fase secundária contendo CuO ou Fe_2O_3 , no entanto seu respectivo precursor (P5), contém um percentual pequeno de ferrita (0,45%). O comportamento do aumento da temperatura através do tratamento térmico resultando em teores menores de CuFe_2O_4 observado anteriormente é também perceptível nas demais amostras, exceto na TCF20, pois o tratamento térmico favoreceu o aumento do teor de ferrita, porém, a presença de ferro residual pode ter gerado um pequeno teor de Fe_2O_3 (0,83%). A obtenção de ferrita de cobre na proporção esperada pode ter sido dificultada com a presença das partículas de TiO_2 , interferindo no meio reacional e consequentemente afetando a formação da mesma.

Todas as amostras M, obtidas pela síntese em duas etapas, apresentam um percentual de ferrita de cobre. Isto já era de se esperar, uma vez que neste método não ocorre formação da ferrita durante a junção, pois a junção proposta parte da ferrita previamente preparada numa etapa anterior. Alguns destaques acerca do refinamento destas amostras residem primeiramente na presença de Fe_2O_3 , sendo até superior que a ferrita na amostra M20. A presença de hematita é oriunda da impureza presente na amostra CF, material de partida para síntese. Outro destaque é de que a amostra M10 apresenta um maior teor de ferrita do que na M20, um comportamento diferente ao método empregado na primeira síntese. A presença de CuFe_2O_4 na amostra M10 foi favorável e possibilitou um aumento de 5% da fase anatase, em relação ao TiO_2 de partida.

A proporção obtida pelo refinamento Rietveld para o segundo método seguiu o comportamento do primeiro método, de modo que os percentuais definidos em síntese de CuFe_2O_4 não foram concordantes com os calculados pelo método. Neste caso, o acoplamento de CuFe_2O_4 em TiO_2 intermediado pela presença das duas hidroxilas do ácido oxálico pode ter sofrido impedimentos devido a alguns fatores possíveis como a influência do tamanho de partícula, tendência das partículas se aglomerarem e perdas de ferrita durante a síntese. Tendo em vista este fato, através desta síntese pode ter sido gerado apenas uma matriz de estruturas dispersas de TiO_2 , CuFe_2O_4 e hematita residual em vez de estruturas acopladas (WU *et al.*, 2015).

Segue abaixo nas Fig. 20 e Fig. 21 os difratogramas gerados no refinamento de Rietveld apresentando os dados experimentais em comparação com os calculados pelo método e a diferença entre eles para cada amostra quantificada.

Figura 20 – Tratamento realizado na quantificação das amostras CF, CFP, TiO₂, TCF20, TCF10 e TCF5.

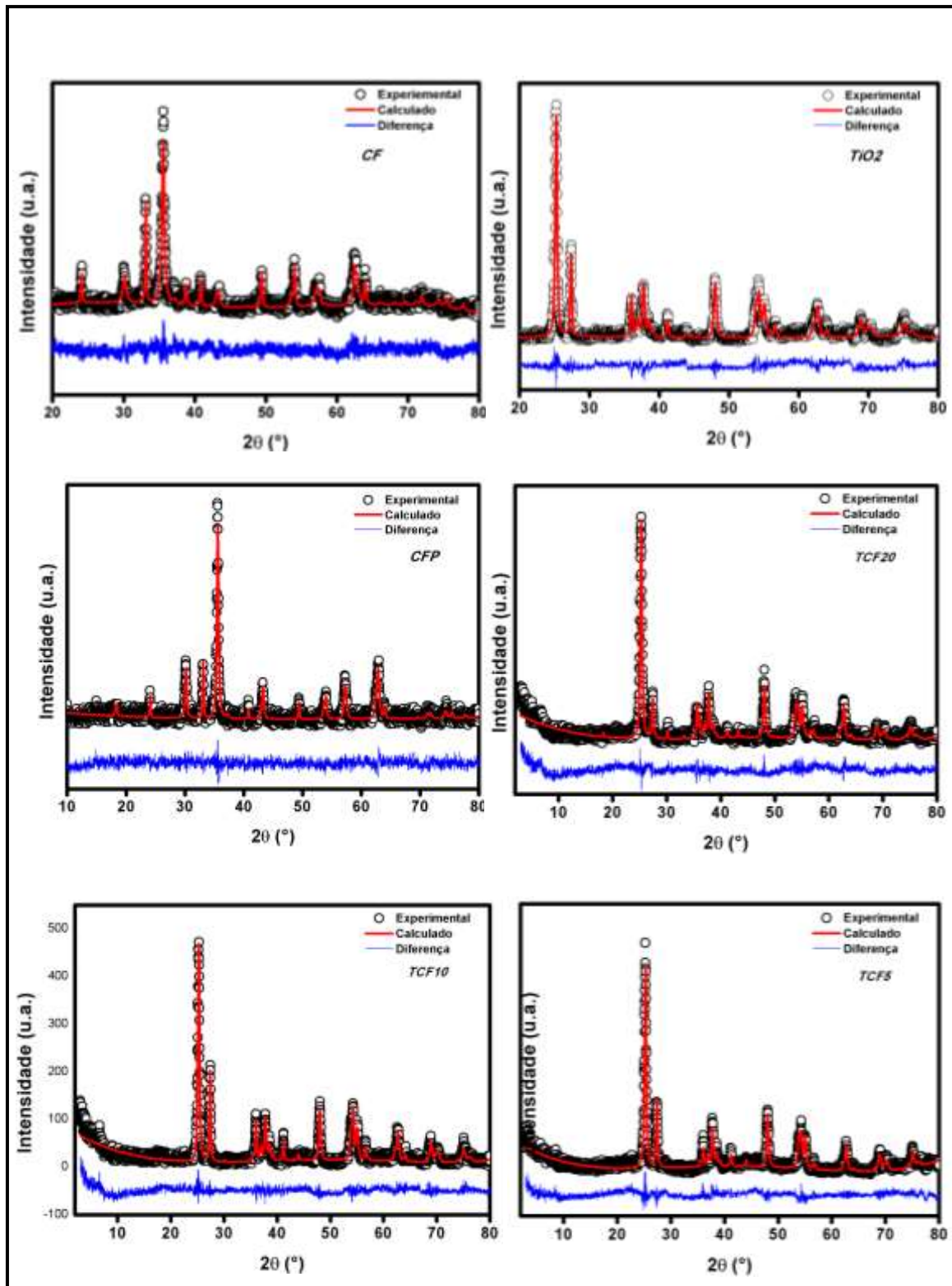
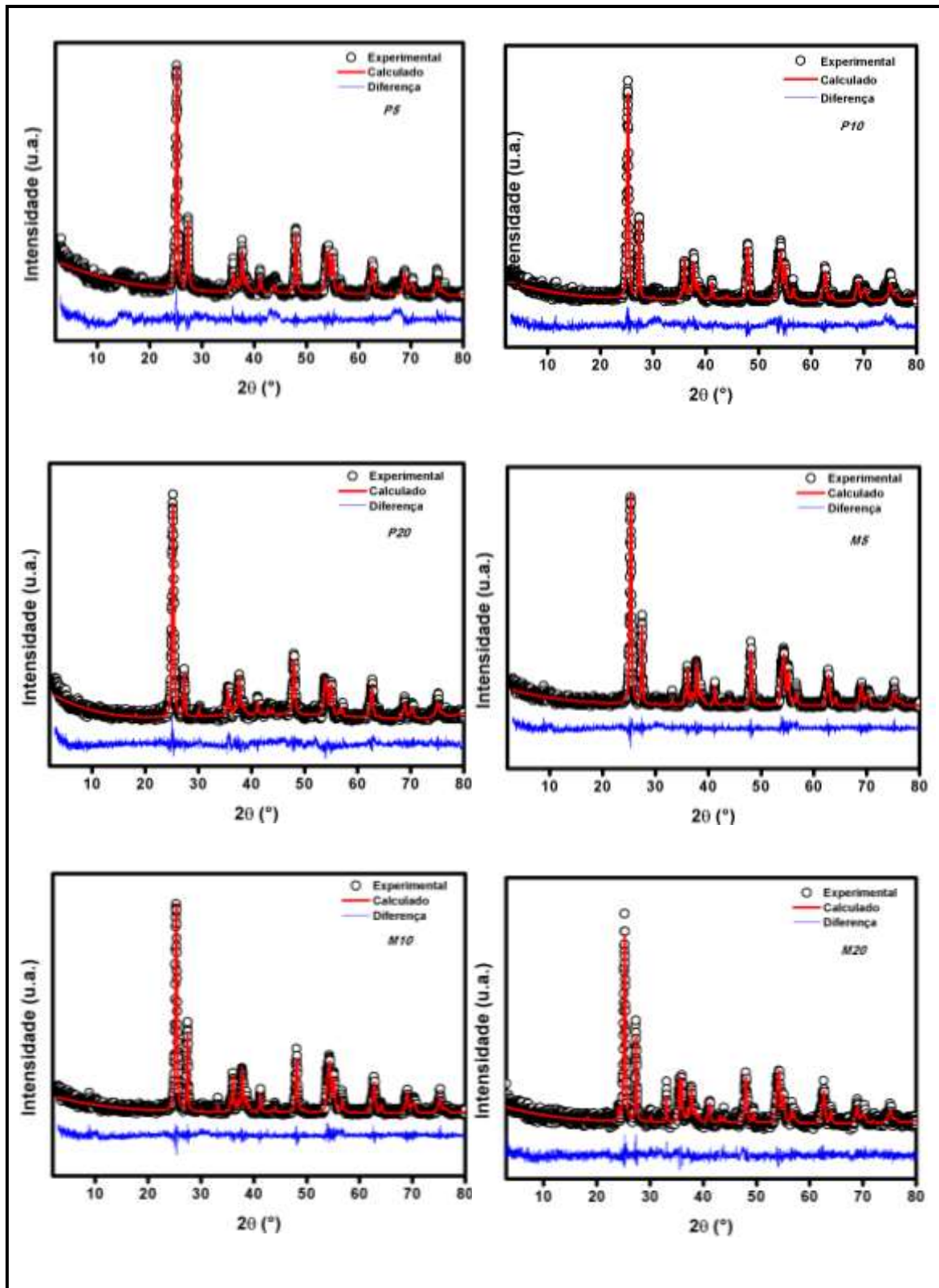


Figura 21 – Tratamento realizado na quantificação das amostras P5, P10, P20, M5, M10 e M20.



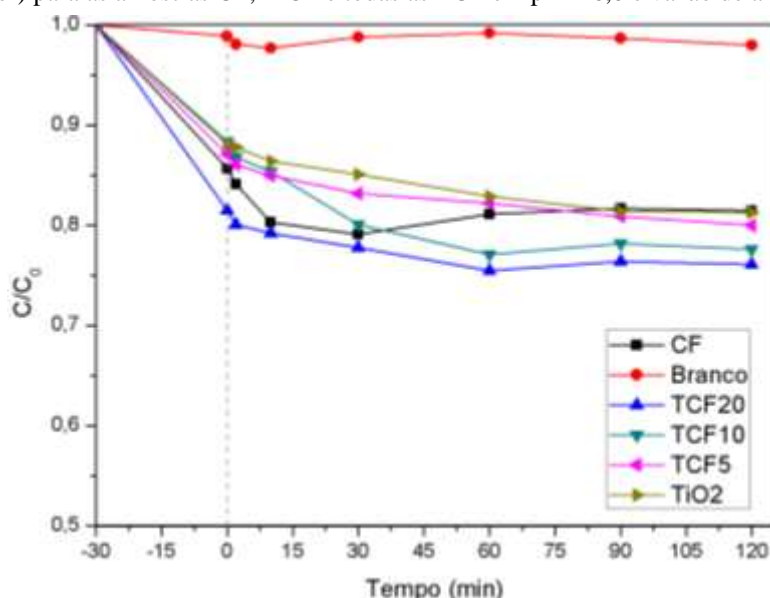
5.2 Aplicações em Processos Oxidativos Avançados para degradação do corante Azul de Metileno

Como o objetivo do presente trabalho não é investigar as melhores condições de ensaios, foi necessário fixar alguns parâmetros em todos os experimentos. Portanto, todos os ensaios foram realizados com adsorção prévia de 30 minutos, partindo de 300 mL de uma solução sintética de Azul de Metileno com concentração de 20 mg.L^{-1} , com pH da solução igual a 6,0, vazão de ar $0,5 \text{ L.min}^{-1}$, concentração de catalisador para os testes fotocatalíticos de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ para os testes nas reações do tipo Fenton-like na presença de H_2O_2 e ativação de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ambos com mesma concentração de 150 mg.L^{-1} , sob radiação de um lâmpada que simula a luz solar.

5.2.1 Ensaios de Fotocatálise Heterogênea

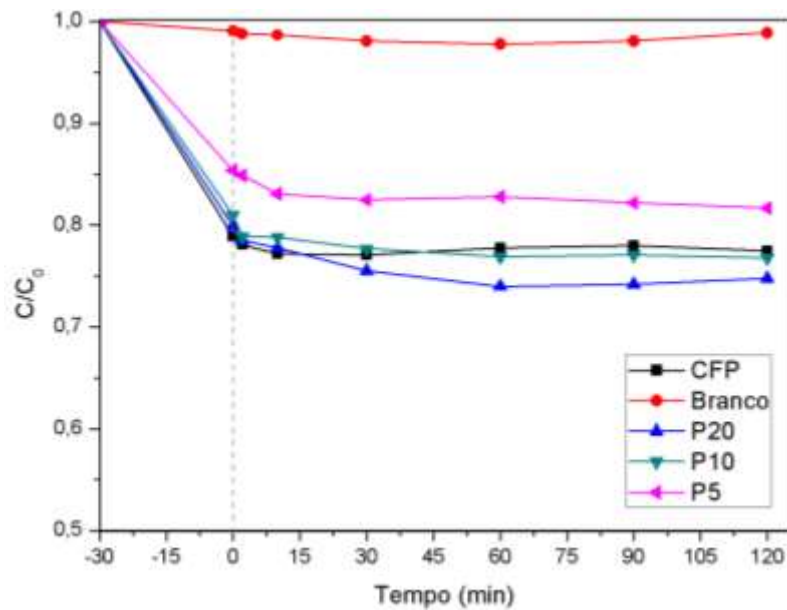
As condições descritas acima foram testadas para todos os catalisadores produzidos, sendo também testado um béquer apenas com solução de Azul de Metileno (chamado de amostra Branco) para verificar a ocorrência da dissociação molecular provocada por absorção de fótons (Fotólise). As cinéticas dos experimentos podem ser vistas, nas Fig. 22, Fig. 23 e Fig. 24 para as amostras sintetizadas pelos dois métodos em diferentes proporções de CuFe_2O_4 .

Figura 22 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mg.L^{-1}) por Fotocatálise ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador) para as amostras CF, TiO_2 e todas as TCF em $\text{pH} = 6,0$ e vazão de ar $= 0,5 \text{ Lmin}^{-1}$.



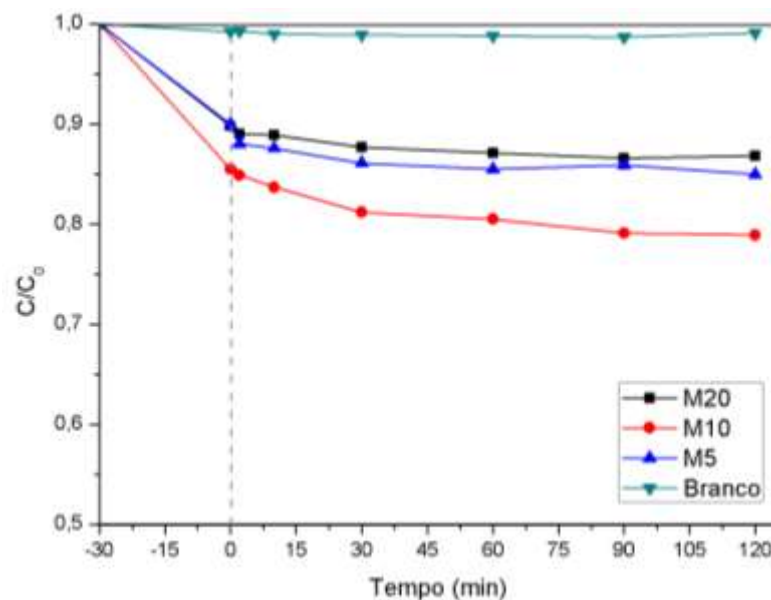
Fonte: Autor (2018)

Figura 23 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL^{-1}) por Fotocatálise ($1,0 \text{ gL}^{-1}$ de catalisador) para todas as amostras P em $\text{pH} = 6,0$ e vazão de ar = $0,5 \text{ Lmin}^{-1}$.



Fonte: Autor (2018)

Figura 24 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL^{-1}) por Fotocatálise ($1,0 \text{ gL}^{-1}$ de catalisador) para todas as amostras M em $\text{pH} = 6,0$ e vazão de ar = $0,5 \text{ Lmin}^{-1}$.



Fonte: Autor (2018)

A partir dos ensaios fotocatalíticos observa-se que em todas as amostras testadas ocorre a adsorção do corante na superfície do catalisador nos 30 minutos iniciais, com destaque para as amostras P, CFP e TCF, um indicativo de que os catalisadores possuem uma área superficial

específica disponível para proporcionar a adsorção do corante. Percebe-se de início que há uma relação da capacidade adsorptiva com o aumento do teor de CuFe_2O_4 nas junções propostas, sendo $\text{TCF20} \sim \text{P20} > \text{M10}$, no entanto, com remoções em torno de 25%. A adsorção do corante pode ser uma etapa favorável para degradação uma vez que sua oxidação pode ocorrer na superfície do catalisador na presença de espécies reativas fotogeradas.

No entanto, o mecanismo de degradação fotocatalítica é lento e pouco observado nas amostras produzidas, mesmo uma parcela destas contendo entre 70-75% de anatase, fase mais favorável no TiO_2 para processos fotocatalíticos. Este fato pode estar ocorrendo devido a absorção de luz pelo corante na concentração fixada, impedindo a irradiação no semiconductor o que consequentemente afeta sua fotoativação para formação de $\cdot\text{OH}$ e lacunas fotogeradas.

No caso das CuFe_2O_4 , além do impedimento da absorção da luz pelo corante, seus baixos valores de *band gap* favorecem as taxas de recombinação do par elétron-lacuna, dificultando a permanência de elétrons na banda de condução e sendo, portanto, pouco efetivas na degradação (SHARMA, *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2015). Isto é comprovado nas amostras CF e CFP, apresentando um equilíbrio da adsorção e dessorção do corante no decorrer do ensaio.

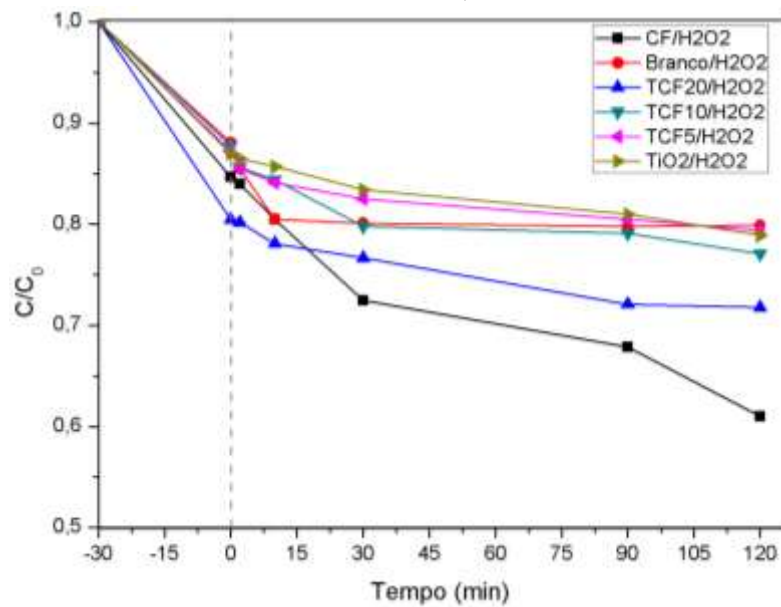
5.2.2 Ensaios de Foto-Fenton Heterogêneo com Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

As condições descritas inicialmente foram testadas para todos os catalisadores produzidos, sendo também testado um béquer com solução de Azul de Metileno e peróxido de hidrogênio (chamado de amostra Branco/ H_2O_2) para verificar a poder oxidante individual do H_2O_2 . Os resultados obtidos são mostrados nas Fig. 25, Fig. 26 e Fig. 27 e indicam que reações do tipo Fenton heterogêneo estejam ocorrendo.

O catalisador CFP apresentou uma capacidade de 46% de remoção em 2 horas do corante na presença de 150 mg.L^{-1} de H_2O_2 , sendo este o maior percentual de remoção nesta bateria de ensaios. O fato da amostra CF ser menos ativa do que a CFP, pode estar relacionado a impurezas referente a fases secundárias de hematita e tenorita, bem como uma diminuição de sua área superficial específica devido ao tratamento térmico. Sharma e colaboradores (2015) constataram que ferritas de cobre calcinadas a 400°C por 2 horas foram mais ativas na fotodegradação de alaranjado de metila na presença de H_2O_2 , se comparado a ferritas de cobre calcinadas a 1000°C no mesmo tempo. Foi reportado que o elevado tratamento térmico

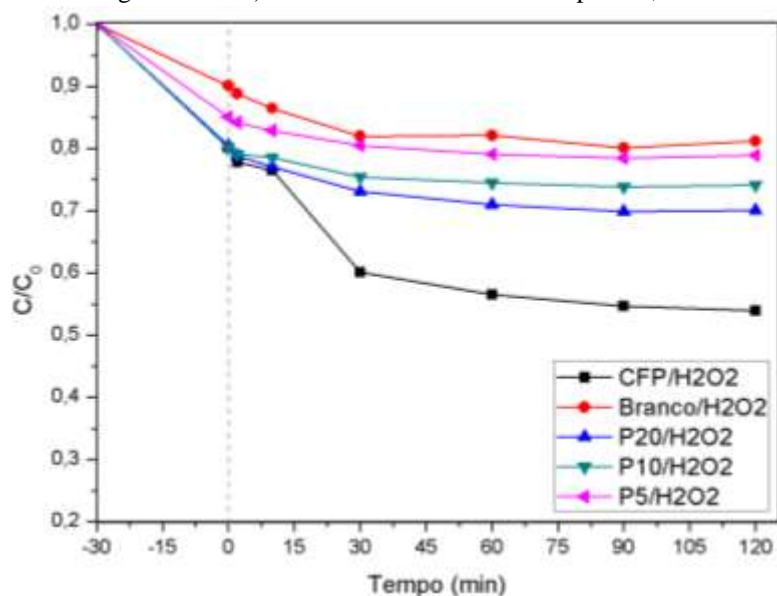
influenciou no aumento do tamanho de partícula e consequentemente diminuindo a área superficial específica. Os catalisadores CF e CFP, seguido dos catalisadores com maiores quantidades de ferrita, se destacaram na remoção do corante. Isto pode estar relacionado a maior quantidade de ciclos redox disponíveis nos sistemas $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ - \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que ativam o H_2O_2 e desencadeiam os processos geração de espécies reativas (WANG *et al.*, 2018)

Figura 25 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL^{-1}) para reação Foto-Fenton ($0,5 \text{ gL}^{-1}$ de catalisador e 150 mgL^{-1} de H_2O_2) com amostras CF, TiO_2 e todas as TCF em $\text{pH} = 6,0$ e vazão de ar = $0,5 \text{ Lmin}^{-1}$.



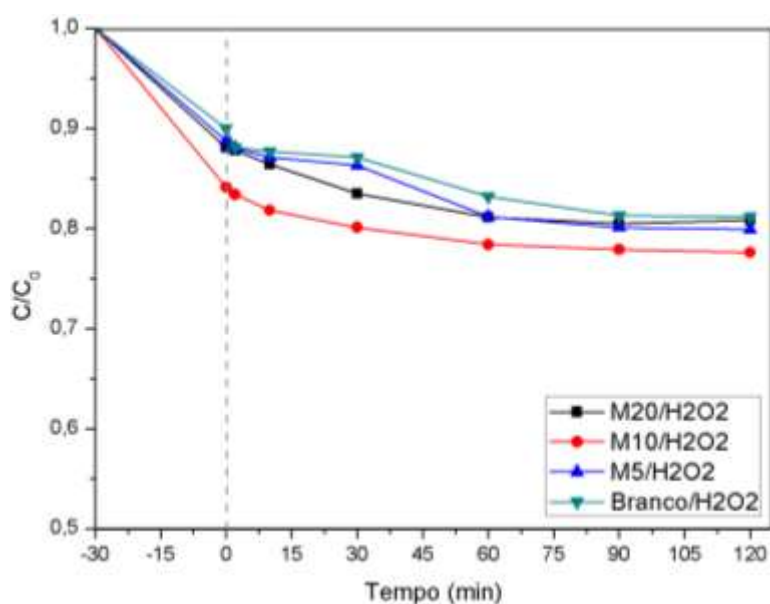
Fonte: Autor (2018)

Figura 26 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL^{-1}) para reação Foto-Fenton ($0,5 \text{ gL}^{-1}$ de catalisador e 150 mgL^{-1} de H_2O_2) com todas as amostras P em $\text{pH} = 6,0$ e vazão de ar = $0,5 \text{ Lmin}^{-1}$.



Fonte: Autor (2018)

Figura 27 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL^{-1}) para reação Foto-Fenton ($0,5 \text{ gL}^{-1}$ de catalisador e 150 mgL^{-1} de H_2O_2) com todas as amostras M em $\text{pH} = 6,0$ e vazão de ar = $0,5 \text{ Lmin}^{-1}$.



Fonte: Autor (2018)

O comportamento das amostras M são as mais lentas, chegando a apresentar as menores taxas de remoção do corante nas reações Foto-Fenton, na qual o Branco/ H_2O_2 apresenta degradação iguais às amostras M5 e M20. Isto pode estar relacionado à forma diferente de impregnação em relação às amostras do primeiro método, sendo um indicativo de que mesmo possuindo algum percentual de CuFe_2O_4 , esta por sua vez esteja dispersa na matriz do TiO_2 , com associação de impurezas de fase secundária de Fe_2O_3 (WU *et al.*, 2015).

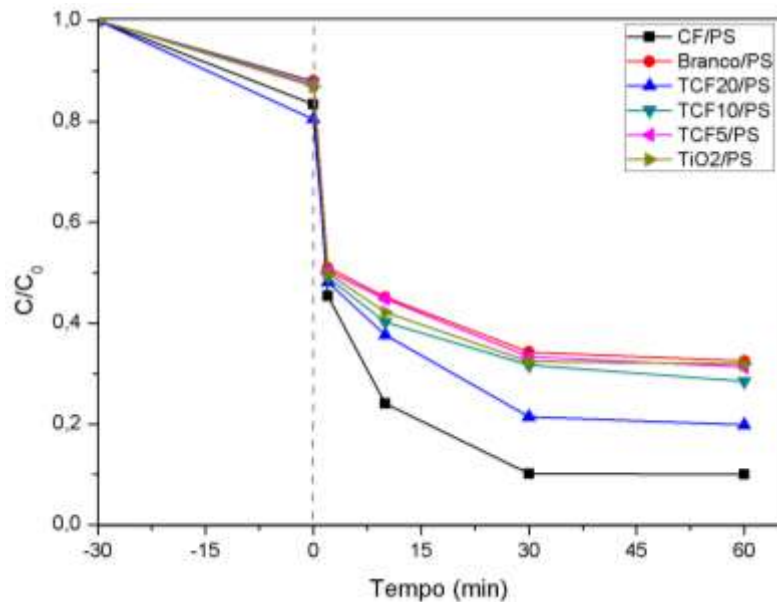
5.2.3 Ensaios de ativação de Persulfato ($\text{PS}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

Recentes trabalhos relacionados a investigações de ferritas, especialmente as de cobre, vem propondo alternativas de formações de espécies reativas e poucas seletivas mediante ativação de PS e PMS em processos do tipo Fenton-like (MIAO *et al.*, 2018; GUO *et al.*, 2018).

Os resultados a seguir nas Fig. 28, Fig. 29 e Fig. 30 apresentam os ensaios testando todas as amostras produzidas com persulfato de potássio, e além destas sendo também avaliada a influência individual do persulfato no corante sintético (chamado de amostra Branco/PS).

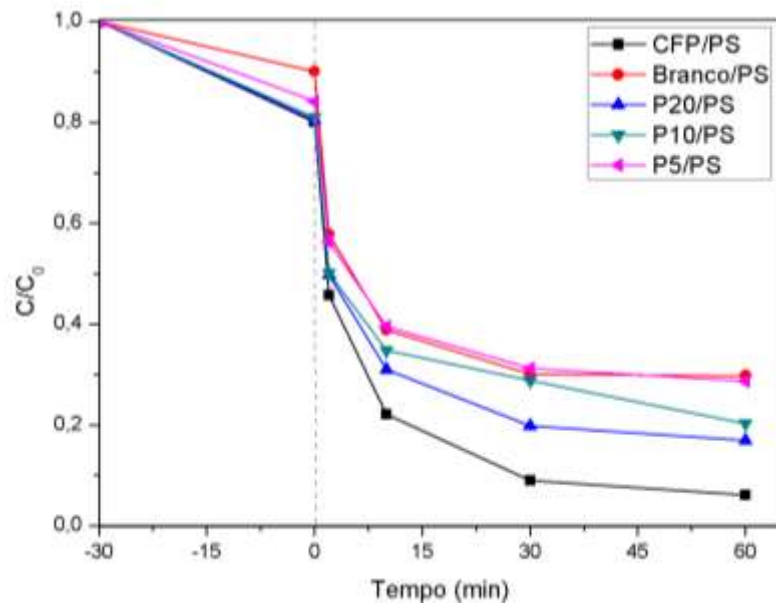
Nota-se que os processos do tipo Fenton-like para ativação $S_2O_8^{2-}$ é eficiente, chegando a atingir percentuais significativos de degradação do corante em 60 minutos. Observa-se também que a presença de $S_2O_8^{2-}$ rapidamente desencadeia o processo de degradação do corante, mesmo na amostra Branco/PS, obtendo remoção em torno de 60 a 70%. Isto acontece uma vez que PS se dissocia em água, formando espécies que em solução aquosa geram radicais sulfato e radicais hidroxila, assim como também pode ser ativado mediante presença de luz (BEDNARZ *et al.*,2018).

Figura 28 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL^{-1}) para reações de ativação de PS ($0,5 \text{ gL}^{-1}$ de catalisador e 150 mgL^{-1} de $S_2O_8^{2-}$) com as amostras CF, TiO_2 e todas as amostras TCF em $\text{pH} = 6,0$ e vazão de ar = $0,5 \text{ Lmin}^{-1}$.



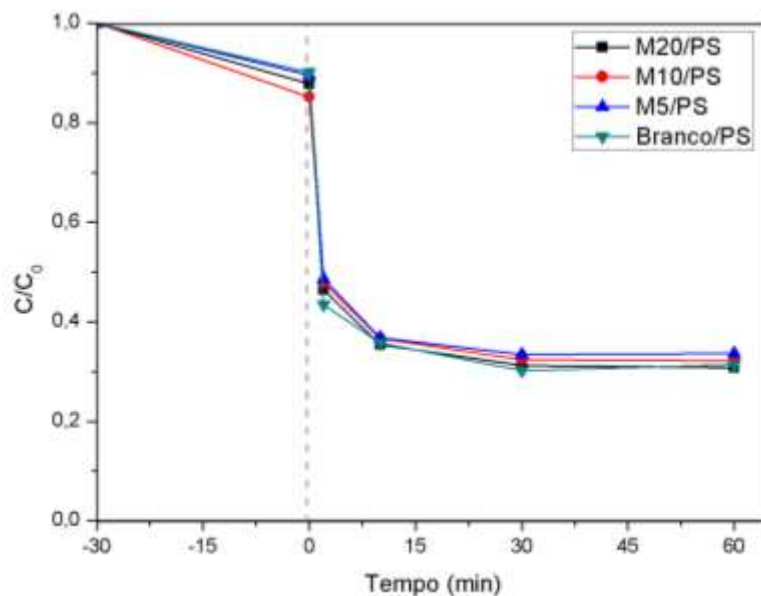
Fonte: Autor (2018)

Figura 29 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL^{-1}) para reações de ativação de PS ($0,5 \text{ gL}^{-1}$ de catalisador e 150 mgL^{-1} de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) com todas as amostras P em $\text{pH} = 6,0$ e vazão de ar = $0,5 \text{ Lmin}^{-1}$.



Fonte: Autor (2018)

Figura 30 – Cinética de degradação do corante Azul de Metileno (20 mgL^{-1}) para reações de ativação de PS ($0,5 \text{ gL}^{-1}$ de catalisador e 150 mgL^{-1} de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) com todas as amostras M em $\text{pH} = 6,0$ e vazão de ar = $0,5 \text{ Lmin}^{-1}$.



Fonte: Autor (2018)

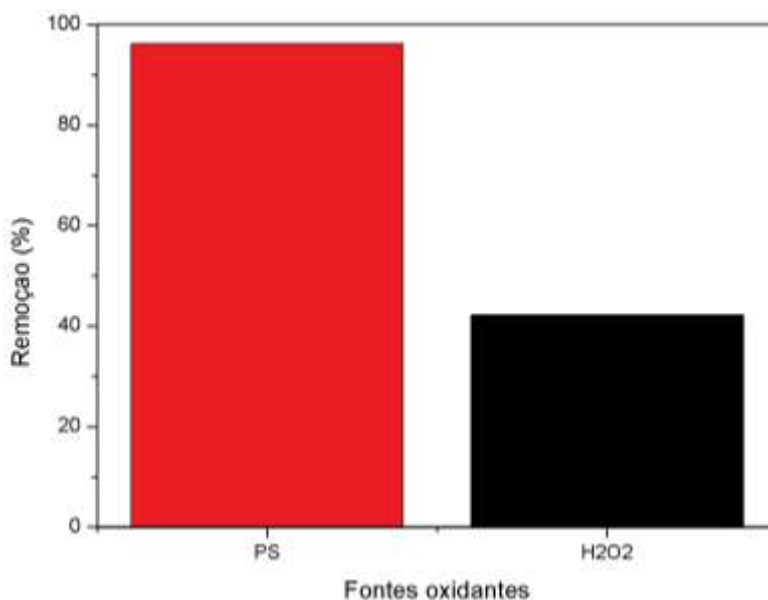
Para esta bateria de ensaios destaca-se também a aplicação das amostras CF e CFP, na qual esta última alcança 96% de degradação do corante em 60 minutos. Este fato corrobora com o comportamento das reações foto-Fenton, através da disponibilidade dos ciclos redox de íons

cobre e ferro presentes na ferrita de cobre. A ativação de PS também acontece nos catalisadores produzidos, em especial o P20 e o TCF20, mas a influência do sistema Ti^{+4}/Ti^{+3} aparentemente não torna estes novos catalisadores melhores em degradação do que a CF e CFP.

Os catalisadores obtidos pelo segundo método, amostras M, não apresentam diferenças significativas entre si em termos de degradação na presença de PS, uma vez que o próprio Branco/PS possui percentuais maiores ou iguais aos das amostras M. Fato este que vem pra constatar que o método empregado pela mistura simples dos óxidos possivelmente gerou uma baixa homogeneidade de fase, não apresentando um efeito sinérgico nas condições aqui avaliadas.

Efetuada um comparativo entre os agentes oxidantes utilizados, $K_2S_2O_8$ e H_2O_2 , considerando as mesmas condições trabalhadas nos ensaios que envolve as duas espécies, tem-se na Fig. 31 que a CFP/PS obteve degradação maiores do que a CFP/ H_2O_2 . A geração de radicais hidroxilas é proporcionada tanto na presença de PS quanto na presença de H_2O_2 , no entanto, o que garante a ativação por PS o dobro de remoção em relação aos ensaios com H_2O_2 é a geração de radicais sulfatos, também reativos e poucos seletivos.

Figura 31 – Comparativo entre os diferentes agentes oxidantes para a amostra CFP e suas respectivas remoções do corante Azul de Metileno com mesma concentração de PS e H_2O_2 .



Fonte: Autor (2018)

A Fig. 32 apresenta alíquotas analisadas em diferentes tempos após a adição de PS utilizando a amostra CFP, sendo visivelmente perceptível a remoção do corante Azul de Metileno em poucos minutos.

Figura 32 – Alíquotas dos pontos iniciais das reações com ativação de PS pela amostra CFP.



Fonte: Autor (2018)

6 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que os catalisadores híbridos $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ foram obtidos em diferentes proporções de ferritas de cobre, partindo de dois métodos distintos. As caracterizações realizadas dos híbridos indicaram a presença de ferrita de cobre, fases mistas de anatase e rutilo, assim como hematita residual como fonte de impureza em alguns catalisadores. A ferrita de cobre calcinada apresentou fases contendo tenorita e hematita. Já a ferrita de cobre pirolisada obteve uma pureza mais elevada, não apresentando fases de tenorita. Ambas as ferritas apresentaram inicialmente um comportamento com capacidade de adsorção, sendo este fato concordante com a literatura com ferritas tratadas termicamente nas temperaturas empregadas neste trabalho.

Os ensaios de Fotocatálise heterogênea nas condições definidas não foram eficientes, mas as reações foto-Fenton e ativação de persulfato via ferrita de cobre foram alternativas satisfatórias na degradação de Azul de Metileno. Estudos mais recentes do grupo de pesquisa no qual este trabalho foi desenvolvido, constataram a dependência dos fotocatalisadores a base de ferro e cobre com a radiação, isto é, os catalisadores, principalmente ferritas de cobre, são sensíveis a intensidade da radiação, podendo em determinados casos não ocorrer a fotoativação destes materiais.

O híbrido sintetizado pelo método Pechini modificado 20% $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (TCF20), possui maior percentual de ferrita de cobre, com 4,60%, e obteve melhores eficiências nas condições investigadas. Dentre os métodos aplicados, o método dos precursores poliméricos se apresenta como o mais vantajoso devido a obtenção de amostras mais puras, obtendo fases esperadas e com melhores desempenhos de degradação do corante. As maiores remoções foram obtidas com a ferrita de cobre pirolisada aplicadas em reações Fenton e ativação de OS, com 46% e 96% respectivamente.

A partir deste trabalho, algumas perspectivas futuras podem ser destacadas: efetuar o acoplamentos de TiO_2 em CuFe_2O_4 pelo método Pechini modificado em diferentes proporções de TiO_2 , investigar uma condição ótima de ensaio e efetuar um estudo acerca da influência da temperatura com as amostra propostas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHÃO, R. **Impacto dos Lançamento de Efluentes na Qualidade da Água do Riacho Mussuré**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Relatório técnico pleno**. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, Distrito Federal, 2017.

ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. Universidade Estadual Paulista. 2016.

ANDRADE, J. M. **Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 2012.

ARAÚJO, K. D. A; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. M. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**. Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science. ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X.

BEDNARZ, S.; WESOŁOWSKA-PIĘTAK, A.; KONEFAŁ, R.; ŚWIERGOSZ, T. **Persulfate initiated free-radical polymerization of itaconic acid: Kinetics, end-groups and side products**. European Polymer Journal, v.106, p. 63–71, 2018.

BERTOLDI, C. F.; FERRI, E. A. V.; ZATTA, L. **Síntese e caracterização da mistura de óxidos MgO-CeO₂**. Synergismus scientifica UTFPR. ISSN 2 316-469., 2015.

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

BRITO, S. L. M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nanopartículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini**. Tese (doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CARDENÁ, U. M. J. **Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado foto-Fenton**. Dissertação de Mestrado. São Paulo, v. 125 f. 2009.

COELHO, C. S. **Produção de ferrites de bário a partir de resíduos de óxidos da indústria de trefilaria**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Coimbra, 2015.

DALPONTE, I. **Degradação fotocatalítica de Tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2015.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado**. Universidade de Santa Catarina, 2005.

DERAZ, N. M. **Size and crystallinity-dependent magnetic properties of copper ferrite nano-particles**. Journal of Alloys and Compounds v. 501, p. 317–325, 2010.

DING, Y.; TANG, H.; ZHANG, S., WANG, S.; TANG, H. **Efficient degradation of carbamazepine by easily recyclable microscaled CuFeO₂ mediated heterogeneous activation of peroxymonosulfate**. Journal of Hazardous Materials, v.317, p. 686–694, 2016.

DIEBOLD, U. **The surface science of titanium dioxide**. Surface Science. Reports.48, 53-229, 2003.

DING, Y.; ZHU, L.; WANG, N.; TANG, H. **Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe₂O₄ as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate**. Applied Catalysis B: Environmental, v.129, p.153– 162, 2013.

DUARTE, R. **Setor têxtil foi destaque em ampliação na Paraíba em 2016 e plantio de algodão colorido é alternativa para 2017**. Disponível: <http://www.sindicatodaindustria.com.br/noticias/2017/01/72,105364/setortextil-foi-destaque-em-ampliacao-na-paraiba-em-2016-e-plantio-dealgodao-colorido-e-alternativa-para-017.html>. Acesso: 25/09/2018.

ETACHERI, V.; VALENTIN, C. D.; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D.; PILLAI, S. C. **Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments**. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v.25, p. 1–29, 2015.

FABRÍCIO, T. N. R.; BRAGA, M. A.; GOMES, T. R. S.; VASCONCELOS, A. K. P.; AQUINO, M. D., ARAÚJO, R. **Produção de biossurfactante e biodegradação no cultivo de Geobacillus stearothermophilus com corante Azul de Metileno**. Anais do V CONNEPI, 2010.

FERREIRA, I. V. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2005.

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

FRANÇA, M. D. **Síntese e caracterização de óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em fotocatalise heterogênea solar**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, 2015.

GAO, J.; WU, S.; HAN, Y.; TAN, F.; SHI, Y.; LIU, M.; LI, X. **3D Mesoporous CuFe₂O₄ as a Catalyst for photo-Fenton Removal of Sulfonamide Antibiotics at Near Neutral pH**. Journal of Colloid and Interface Science, 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.112>.

GOLSHAN, M.; KAKAVANDI, B.; AHMADI, M.; AZIZI, M. **Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) into 2,4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway**. Journal of Hazardous Materials, 2018. S0304-389430509-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.069>.

GUO, T.; DANG, C.; TIAN, S.; WANG, Y. D. C.; GONG, Y.; ZHAO, S.; MAO, R.; YANG, B.; ZHAO, X.. **Persulfate enhanced photoelectrocatalytic degradation of cyanide using a CuFe₂O₄ modified graphite felt cathode**. Chemical Engineering Journal, v.347, p.535–542, 2018.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2006.

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

JING, P.; LI, J.; PAN, L.; WANG, J.; SUN, X.; LIU, Q. **Efficient photocatalytic degradation of acid fuchsin in aqueous solution using separate porous tetragonal-CuFe₂O₄ nanotubes**. Journal of Hazardous Materials, v. 284, p.163–170, 2015.

KARIMI, A.; VAHABZADEH, F.; BONAKDARPOUR, B. **Use of Phanerochaete chrysosporium immobilized on kissiris for synthetic dye decolourization: involvement of manganese peroxidase.** World J Microb. Biot. 22, 1251e1257, 2006.

KHAKI, M. R. D.; SHAFEEYAN, N. S.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. **Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review.** Journal of Environmental Management, v.198, p.78 – 94, 2017.

LANFREDI, S.; TRINDADE, L. R.; BARROS, A. R.; FEITOSA, N. R.; NOBRE, M. A. L. **Síntese e caracterização estrutural do niobato de potássio e estrôncio com estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze TTB.** Cerâmica, v.51, p.151-156, 2005.

LIMA, A.; GRACETTO, A.; BIONDO, C. E. G.; BATISTELA, V.; HIOKA, N.; SEVERINO, D.; MACHADO, A. E. H.; RODRIGUES, M. R.; OLIVEIRA, H. P. M. **Efeito do solvente sobre as propriedades espectroscópicas do azul de metileno.** Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, São Paulo, 2007.

LUADTHONG, C.; KHEMTHONG, P.; NUALPAENG, W.; FAUNGNAWAKIJ, K. **Copper ferrite spinel oxide catalysts for palm oil methanolysis.** Applied Catalysis A: General, v.525, p.68–75, 2016.

LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; ÁLAVAREZ, M. A.; MORENO-CASTILLA, C.; FONTECHA-CÁMARA, M. A.; YEBRA-RODRÍGUEZ A.; BAILÓN-GARCÍA, E. **Effect of calcination temperature of a copper ferrite synthesized by a sol-gel method on its structural characteristics and performance as Fenton catalyst to remove gallic acid from water.** Journal of Colloid and Interface Science. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.117>.

MARCELINO, R. B. P. **Aplicação de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluente da produção de antibióticos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

MELO, M. M. M.; ROCHA, E. M. R.; SILVA, E. L.; CAHINO, A. M.; SILVA, E. S. **Aplicação da fotocatalise solar heterogênea em efluente oriundo de indústrias têxteis.** VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Campina Grande/PB – 21 a 24/11/2016.

MICHAEL, I. et al. **Solar photo-Fenton process on the abatement of antibiotics at a pilot scale: Degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of**

antibiotic resistant enterococci. *Water Research*, v. 46, n. 17, p. 5621-5634, 2012. ISSN 1300043-1354.

MIAO, D.; PENG, J.; WANG, M.; SHAO, S.; WANG, L.; GAO, S. **Removal of atorvastatin in water mediated by CuFe₂O₄ activated peroxydisulfate.** *Chemical Engineering Journal*, v.346, p.1–10, 2018.

MIRZAEI, A.; JANGHORBAN, K.; HASHEMI, B.; BONYANI, M.; LEONARDI, S.G.; NERI, G. **The sensor is very safe and cured based on nanoparticles of α -Fe₂O₃ prepared by the Pechini sol-gel method.** *Cerâmica Internacional*, v 42, p.6136 – 6144, 2016.

MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. **Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes and a revision.** *Chemosphere*, v.174, p.665 e 688, 2017.

MONTEAGUDO, J. M. et al. **Optimization of pharmaceutical wastewater treatment by solar/ferrioxalate photo-catalysis.** *Journal of Environmental Management*, v. 128, n. 0, p. 210-219, 2013. ISSN 0301-4797.

MUÑOZ, J. C.; PRADO, F. A.; PAEZ, J. E. R. **Cerium oxide nanoparticles: synthesis, characterization and try particle formation mechanism.** *Colóides e Superfícies A*, v.529, p.146-159, 2017.

MUÑOZ, M.; PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. **Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.176-177, p. 249-265, 2015.

NERIS, A. M. **Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄@TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificado.** (Tese de doutorado). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014, 85 f.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.** *Journal of Hazardous Materials*. v.98, p. 33–50, 2003.

OHAMA, Y.; VAN GEMERT, D.; **Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials.** New York: Springer. 12, 48, 2011.

OLIVEIRA, J. L. F. **Síntese e caracterização de catalisadores baseados em vermiculita modificada com ferro: Aplicação em processos do tipo Foto-Fenton.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

OLIVEIRA, C. A. S. **Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocatalise utilizando led UV.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2013.

PAVITHRADEVI, S.; SURIYANARAYANANB, N.; BOOBALANC, T. **Synthesis, structural, dielectric and magnetic properties of polyol assisted copper ferrite nanoparticle.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.426, p. 137–143, 2017.

PENA, A. L. **Dióxido de titânio para aplicação em células solares.** Monografia. Universidade Federal de São João del-Rei. 2015.

QIN, W.; FANG, G.; WANG, Y.; ZHOU, D. **Mechanistic understanding of polychlorinated biphenyls degradation by peroxymonosulfate activated with CuFe_2O_4 nanoparticles: Key role of superoxide radicals.** Chemical Engineering Journal, v.348, p.526–534, 2018.

RAMALHO, M. L. R. A.; MADEIRA, V. S.; SILVA, J. A.; BRASILEIRO, I. L. O.; SILVA NETO, J. S. **Heterojunction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ production and its use in solar photocatalysis.** The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies, 2017, Florianópolis. The Internation Water Association Publishing, 2017.

RAMÍREZ; S. G.; ANYI, P.; FLÓREZ, E. et al. **Preparation of activated carbon from palm oil wastes and their application for methylene blue removal.** Universidad Nacional de Colombia. Revista Colombiana de Química, vol. 46, núm. 1, 2017.

RIBEIRO, P. C. **Avaliação da relação ácido cítrico/cátions metálicos na estrutura e morfologia de nanopós de TiO_2 sintetizado pelo método Pechini para uso como fotocatalisador** (Tese). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

REIS, S. L. **Efeitos dos métodos de síntese e sinterização na densificação, estrutura, microestrutura e condutividade elétrica do galato de latânio.** Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2014.

REN, Y.; LIN, L.; MA, J.; YANG, J.; FENG, J.; FAN, Z. **Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magneticferrospinel MFe_2O_4 (M = Co, Cu, Mn, and Zn) as**

heterogeneous catalysts in the water. Applied Catalysis B: Environmental, v.165, p.572–578, 2013.

RODRÍGUEZ, J; CANDAL. R. J.; SOLÍS, J; ESTRADA, W.; BLEA, M. A. **El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones.** Solar Safe Water, p.135-152, 2006.

SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2009.

SÁNCHEZ, C.; DORIA, J.; PAUCAR, C.; HERNANDEZ, M.; MÓSQUERA, A.; RODRÍGUEZ, J; . GÓMEZ, A.; BACA, E.; MORÁN, O. **Nanocrystalline ZnO films prepared by polymer precursor method (Pechini).** Physica B, v.4050, p. 3679-3684, 2010.

SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado.** Tese de doutorado em engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2006.

SEN, S. K.; RAUT, S.; BANDYOPADHYAY, P.; RAUT, S. **Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review.** Fungal Biology Reviews v. 30, p. 112-133, 2016.

SILVA, W. L. L. D.; OLIVEIRA, S. P. D. **Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas.** Scientia Plena, v.8, p.1-9, 2012.

SILVA, E. S. **Utilização da Fotocatálise Solar Heterogênea no Tratamento de Efluentes Industriais.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 2016.

SILVA, M. L. P. e NETO, J. D. **Avaliação Preliminar de Metais Traço, nas Águas do Riacho Mussuré e o Córrego de Mumbaba – João Pessoa – PB.** Revista Brasileira de Geografia Física, v.07, n. 04, 2014, 668-677.

SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; TORRES, J. A. **Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica Campestris*).** Quim. Nova, Vol. 35, No. 5, 889-894, 2012.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. **Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais.** Quim. Nova, Vol. 38, No. 3, 393-398, 2015.

SILVA, M. D. P. **Síntese e caracterização do sistema espinélio $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 1,0, 0,75, 0,50, 0,25, 0,0$) pelo método dos precursores poliméricos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Maranhão, 2012.

SILVA, C. K. O; CIRIACO, M. F.; FONTANA, VIANA, M. M. G.; FILHO, O. C.; NASCIMENTO, C. A. O. **Tratamento de fenantreno utilizando persulfato de sódio ativado com ferro endógeno presente em solos arenosos.** XXXV Congrego Brasileiro de Ciência do Solo. Natal, 2015.

SIVAKUMAR, S.; SELVARAJ, A.; RAMASAMY, K. A.; BALASUBRAMANIAN, V. **Enhanced Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes over $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ Heterojunction in the Presence of H_2O_2 .** Water Air Soil Pollut, 2013. DOI 10.1007/s11270-013-1529-x.

SHARMA, R.; BANSAL, S.; SINGHAL, S. **Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe_2O_4) by incorporating different cations (M = Cu, Zn, Ni and Co) in the structure.** Royal Society of Chemistry. 2015.

SOUSA, S. P. **Degradação do corante Tartrazina por Fotocatálise.** Monografia. Universidade Federal de Goiás, 2016.

SHETTY, K.; RENUKA, L.; NAGASWARUPA, H. P.; NAGABHUSHANA, H.; ANANTHARAJU, K.S.; RANGAPPA, D.; PRASHANTHA, S. C.; ASHWINI, K. **A comparative study on CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : Morphology, Impedance and Photocatalytic studies.** Materials Today: Proceedings, v.4, p.11806–11815, 2017.

TEHRANI-BAGHA, A.R.; GHARAGOZLOU, M.; EMAMI, F. **Catalytic wet peroxide oxidation of a reactive dye by magnetic copper ferrite nanoparticles.** Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. Doi: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jece.2016.02.014>

TERAN, F. **Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro.** Revista Monografias Ambientais - REMOA v.14, n.3, mai-ago. 2014, p.3316-3325.

TONIOLLO, M.; ZANCAM, N. P.; WÜST, P. **Indústria têxtil: sustentabilidade, impactos e minimização.** 2015. VI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Porto Alegre/RS – 23 a 26/11/2015.

VALLEJO, M.; ROMÁN, M. F. S. R.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. **Overview of the PCDDFs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment.** Chemosphere, v. 118, p. 44-56, 2015. [httpdx.doi.org/10.1016%2Fj.chemosphere.2014.05.077](http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.077).

XU, P.; ZENG, G. M.; HUANG, D. L.; FENG, C. L.; HU, S.; ZHAO, M. H.; LAI, C.; WEI, Z.; HUANG, C.; XIE, G. X.; LIU, Z. F. **Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review.** Science of the Total Environment. v.424, p. 1-10, 2012.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. **A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment.** Jornal de Engenharia Química e Ambiental, v.4, p.762 – 787, 2016.

WANG, Y.; ZHAO, H.; LI, M.; FAN, J.; ZHAO, G. **Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid.** Applied Catalysis B: Environmental, v.147, p.534– 545, 2014.

WANG, Y.; ZHAO, H.; ZHAO, G. **Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants.** Applied Catalysis B: Environmental, v.164, p.396– 406, 2015.

WANG, Q.; MA, Y.; XING, S. **Comparative study of Cu-based bimetallic oxides for Fenton-like degradation of organic pollutants.** Chemosphere, v.203, p.450e456, 2018.

WU, W.; JIANG, C.; ROY, V. A. L. **Recent progress in magnetic iron oxide – semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts.** Royal Society of Chemistry. Laboratory of Printable Functional Nanomaterials and Printed Electronics, School of Printing and Packaging, Wuhan University. China. 2015. doi: 101039/c4nr04244a.

ZANELLA, G. **Estudo de Soluções para Problemas de Poluição na Indústria Têxtil Utilizando-Se Processos Oxidativos Avançados.** Tese (Doutorado em Química Analítica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.

ZHURAVLEV, V.A.; MININ, R.V.; ITIN, V.I.; LILENKO, I. Y. **Structural parameters and magnetic properties of copper ferrite nano powders obtained by the sol-gel combustion.** Journal of Alloys and Compounds 692 (2017) 705e712.