

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FERNANDA DE ALMEIDA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL

PONTA GROSSA
2020

FERNANDA DE ALMEIDA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL

Dissertação apresentada para a obtenção
do título de Mestre em Química no
Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Éder Carlos Ferreira de
Souza

PONTA GROSSA
2020

A447 Almeida, Fernanda de
Síntese, caracterização e aplicação de óxidos de ferro na degradação de corante têxtil / Fernanda de Almeida. Ponta Grossa, 2020.
119 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza.

1. Contaminação. 2. Corantes sintéticos. 3. Processos oxidativos avançados.
4. Óxidos de ferro. 5. Ferritas. I. Souza, Eder Carlos Ferreira de. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Química. III.T.

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO

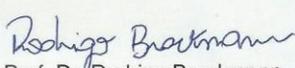
FERNANDA DE ALMEIDA

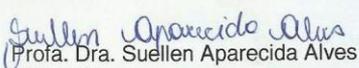
“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador :


Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza
UEPG/PR


Prof. Dr. Rodrigo Brackmann
UTFPR/PATO BRANCO/PR


Prof. Dra. Suellen Aparecida Alves
UEPG/PR

Ponta Grossa, 06 de março de 2020

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero expressar minha gratidão por ter feito parte deste projeto de mestrado. Foi um período de grande construção de conhecimento e alegria. Gratidão a Deus por guiar meu caminho e me permitir estar aqui, pois acredito que cada situação, lugar e pessoas que surgem em nossa vida tem um propósito.

Agradeço minha família, meu pai Luciano e minha mãe Maria, por serem meu suporte e refúgio em todos os momentos de minha vida. E a todos os outros familiares que de alguma forma contribuíram com minha formação, por seu apoio, incentivo e compreensão pelos períodos ausentes para estudar.

Agradeço ao meu orientador Eder Carlos Ferreira de Souza por ter me aceito como sua orientanda e ter sido o melhor orientador que eu poderia ter. Agradeço por todo o apoio e incentivo desde o momento que nos conhecemos. Agradeço por compartilhar seu conhecimento, pela dedicação e pela amizade que construímos ao longo desses anos. Sou imensamente grata e realizada por ter a oportunidade de trabalhar com o senhor.

Escrevo essas palavras já em lágrimas ao falar de vocês, meu grupo de pesquisa, professores e alunos dos laboratórios 6, 7 e 8. O convívio diário nos permitiu compartilhar e unir um pouco de nossas vidas. Vocês se tornaram mais que colegas de trabalho, mas minha família aqui em Ponta Grossa. Sempre estiveram comigo em todos os momentos me dando o apoio, amizade, e auxílio para a realização deste trabalho. Agradeço a Deus por ter cada um de vocês em minha vida. Em especial ao Emerson Luiz Veiga, Carlos Guilherme Murr, Edson Cezar Grzebielucka, Geovana Stafin, Gláucia Lorena Ferreira, Gustavo Menim, Lucas Lion Kozlinskei e a professora Sandra Regina Antunes.

Agradeço a minha amiga Paloma de Jesus Cubas pelo conhecimento compartilhado e auxílio na realização deste trabalho.

Agradeço aos técnicos do CLABMU, Cristiane, Silvio, Ana, Virginia, Raquel e Vanessa pela realização das análises e dedicação.

Agradeço a banca Dr. Rodrigo Brackmann e Dra. Suellen Aparecida Alves, por toda a contribuição e dedicação para a melhoria deste trabalho.

Agradeço a CAPES pela bolsa de mestrado.

RESUMO

Diante da intensa contaminação dos recursos hídricos, cresce a preocupação em torno de questões ambientais. Atualmente muitos dos contaminantes que atingem os corpos de água como agrotóxicos, fármacos, corantes, entre outros, não são eficientemente eliminados pelos métodos convencionais de tratamento. Logo, surge a necessidade do desenvolvimento e aprimoramento de formas de tratamento eficientes para eliminação desse tipo de composto recalcitrante. Uma parcela significativa da contaminação dos recursos hídricos provém dos efluentes industriais descartados incorretamente. Dentre estes, os efluentes provenientes do setor têxtil se destacam pelo grande volume de efluentes gerados, com alto potencial de risco ao ambiente aquático e a saúde humana. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo a utilização de processos oxidativos avançados para degradação de corantes. Para tanto, maghemita, ferrita de zinco e ferrita de cobalto dopadas com cobre e níquel foram sintetizadas por rota hidrotermal e coprecipitação, utilizando nitratos como sais precursores dos metais, visando aplicação na degradação do corante modelo azul de metileno. Os materiais foram caracterizados por DRX, FRX, MEV-FEG, Isotermas de fisissorção de N₂, Espectroscopia Molecular na região do UV-Vis, Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis, Espectroscopia de Fluorescência Molecular e potencial Zeta. Os materiais obtidos apresentaram uma grande área superficial, com partículas na escala nanométrica bastante aglomeradas, variando a carga elétrica superficial conforme o pH do meio. Realizou-se testes de adsorção, fotólise com H₂O₂, ensaios de degradação foto-Fenton e de capturadores de radicais para maior compreensão do mecanismo de remoção do corante. Para os ensaios de degradação, alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo estabelecidos para monitoramento espectrofotométrico. Os resultados de degradação apresentaram descoloração do corante de 99% para as amostras de maghemita e ferritas, após 180 minutos de reação. De acordo com a investigação do mecanismo, os buracos e radicais hidroxila se mostraram os principais responsáveis pela degradação do corante. Os materiais obtidos se mostraram bastante promissores, com baixa lixiviação de íons ferro, utilizando lâmpada de LED o que torna muito mais viável, tanto a utilização prática do catalisador quanto a questão econômica. Além disso, a propriedade magnética exibida pelos materiais sintetizados possibilitou a total e eficiente separação do catalisador para reutilização em até quatro ciclos, sem perda de atividade fotocatalítica.

Palavras-chave: Contaminação. Corantes sintéticos. Processos oxidativos avançados. Óxidos de ferro. Ferritas.

ABSTRACT

In view of the intense contamination of water resources, concern about environmental issues is growing. Currently, many of the contaminants that reach water bodies such as pesticides, drugs, dyes, among others, are not efficiently eliminated by conventional methods of treatment. Therefore, there is a need to develop and improve efficient forms of treatment to eliminate this type of recalcitrant compound. A significant portion of the contamination of water resources comes from industrial effluents disposed of incorrectly. Among these, the effluents from the textile sector stand out for the large volume of effluents generated, with a high potential for risk to the aquatic environment and human health. In this context, the present work aims to use advanced oxidative processes for dye degradation. Therefore, maghemite, zinc ferrite and cobalt ferrite doped with copper and nickel were synthesized by hydrothermal route and coprecipitation, using nitrates as metal precursor salts, aiming at application in the degradation of the methylene blue model dye. The materials were characterized by XRD, XRF, SEM-FEG, N₂ physisorption isotherms, Molecular Spectroscopy in the UV-Vis region, Diffuse Reflectance Spectroscopy in the UV-Vis region, Molecular Fluorescence Spectroscopy and Zeta potential. The obtained materials had a large surface area, with particles in the nanometric scale quite agglomerated, varying the surface electrical charge according to the pH of the medium. Adsorption tests, H₂O₂ photolysis, photo-Fenton degradation tests and radical scavengers were performed to better understand the dye removal mechanism. For the degradation tests, aliquots were removed at intervals established for spectrophotometric monitoring. The degradation results showed 99% dye discoloration for the samples of maghemite and ferrites, after 180 minutes of reaction. According to the investigation of the mechanism, the holes and hydroxyl radicals proved to be the main responsible for the degradation of the dye. The materials obtained showed to be very promising, with low leaching of iron ions, using an LED lamp, which makes it much more viable, both the practical use of the catalyst and the economic issue. In addition, the magnetic property exhibited by the synthesized materials enabled the total and efficient separation of the catalyst for reuse in up to four cycles, without loss of photocatalytic activity.

Keywords: Contamination of water resources. Synthetic dyes. Advanced oxidative processes. Iron oxides. Ferrites

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estruturas químicas de alguns corantes têxteis. Estrutura a) e b) são corantes do grupo antraquinona e d) são corantes do grupo azo.....21
- Figura 2 - Representação esquemática da ativação de um semicondutor em fotocatalise.....27
- Figura 3 - Representação da estrutura cristalina da magnetita, onde as esferas azuis representam os íons Fe^{2+} , as verdes os íons O^{2-} , marrom os íons Fe^{3+} . 31
- Figura 4 - Representação da estrutura cristalina da maghemita. As esferas verdes representam os íons O^{2-} , as de coloração marrom representam os íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (esferas inteiramente marrons) e sítios octaédricos (esferas marrom e branca).32
- Figura 5 - Representação da estrutura cristalina da hematita, onde as esferas verdes representam os íons O^{2-} e as marrons, os íons Fe^{3+}32
- Figura 6 - Representação da estrutura cúbica espinélio normal. Onde em azul estão representados os sítios tetraédricos, em marrom os sítios octaédricos e em verde os oxigênios.34
- Figura 7 - Representação da estrutura cristalina da ferrita de cobalto onde as esferas verdes representam os íons O^{2-} e as esferas marrons e azuis os íons Fe^{3+} e íons Co^{2+} nos sítios octaédricos. Enquanto as esferas laranja representam os íons ferro nos sítios tetraédricos.36
- Figura 8 - Representação do alinhamento de momentos magnéticos formando domínios. A figura representa uma partícula esférica composta de cristais com diferentes orientações cristalográficas. Cada conjunto de cristais apresenta um momento magnético resultante do alinhamento dos spins de todos os átomos que os compõe.....39
- Figura 9 - Representação da formação de histerese em materiais magnéticos. Onde, com aplicação de um campo magnético (H), o material sofre magnetização (M). Para desmagnetizar este material, seria necessário

um campo de intensidade (H_c). Conforme o campo (H) aumenta, a magnetização cresce até atingir a saturação de magnetização (M_s), na qual todos os domínios estarão alinhados de acordo com o campo. No entanto, com a retirada do campo magnético (H), a magnetização não retorna a zero devido à magnetização remanescente (M_r), formando assim a histerese.	40
Figura 10 - Reator utilizado para os ensaios da degradação foto-Fenton.	50
Figura 11 - Difratomogramas para as amostras de maghemita (MGM-C e MGM-H).	54
Figura 12 - Maghemita sintetizada por coprecipitação e hidrotermal.	55
Figura 13 - Difratomogramas para as amostras de ferritas de cobalto.	57
Figura 14 - Difratomogramas para as amostras de ferritas de zinco.	58
Figura 15 - Ferritas de cobalto e ferritas de cobalto dopadas com cobre, sintetizadas por rotas de síntese diferentes.	59
Figura 16 - Ferritas de zinco dopadas com íons cobalto e níquel, obtidas por duas rotas de síntese.	59
Figura 17 - Gráfico de T_{auc} usado para determinar o valor de <i>band gap</i> direto calculado para as amostras de maghemita.	61
Figura 18 - Gráfico de T_{auc} usado para determinar o valor de <i>band gap</i> direto calculado para as amostras de ferrita de cobalto.	62
Figura 19 - Gráfico de T_{auc} usado para determinar o valor de <i>band gap</i> direto calculado para as amostras de ferrita de zinco.	62
Figura 20 - Micrografias das amostras MGM-H (a) e MGM-C (b) com magnificações de 10.000 e 70.000 vezes, respectivamente, e mapeamento elementar por EDS.	65
Figura 21 - Micrografias das amostras Ferri-Co-C com magnificações de 10.000 e 70.000 vezes respectivamente e mapeamento elementar por EDS.	66

Figura 22 - Micrografias das amostras Ferri-Co-H com magnificações de 10.000 e 70.000 vezes respectivamente e mapeamento elementar por EDS.	67
Figura 23 - Isotermas de fisissorção obtidas para as amostras de ferritas.	70
Figura 24 - Isotermas de fisissorção obtidas para as amostras de maghemita.	71
Figura 25 - Resultados de potencial Zeta, em diferentes valores de pH, para as amostras de maghemita sintetizadas.	72
Figura 26 - Resultados de potencial Zeta, em diferentes valores de pH, para as amostras de ferrita de cobalto sintetizadas.	73
Figura 27 - Resultados de potencial Zeta, em diferentes valores de pH, para as amostras de ferrita de zinco sintetizadas.	73
Figura 28 - Espectro para a solução de azul de metileno na concentração de 10 mgL ⁻¹ (a) e curva analítica para diferentes concentrações do corante (b)	75
Figura 29 - Monitoramento espectrofotométrico do ensaio de fotólise (corante + H ₂ O ₂ + λ _{vis}) para o corante azul de metileno.	76
Figura 30 - Monitoramento espectrofotométrico dos ensaios de adsorção para o corante azul de metileno com as amostras de maghemita em pH 3.	77
Figura 31 - Monitoramento espectrofotométrico dos ensaios de adsorção para o corante azul de metileno com as amostras de ferrita de cobalto pura em pH 3.	77
Figura 32 - Monitoramento espectrofotométrico dos ensaios de adsorção para o corante azul de metileno com as amostras de ferrita de cobalto dopadas.	77
Figura 33 - Monitoramento espectrofotométrico dos ensaios de adsorção para o corante azul de metileno com as amostras de ferrita de zinco dopadas em pH 3.	78
Figura 34 - Curva analítica para diferentes concentrações de solução de peróxido de hidrogênio com vanadato de amônio.	81

Figura 35 - Monitoramento espectrofotométrico da degradação foto-Fenton do corante azul de metileno com as amostras de maghemita em pH 3.	82
Figura 36 - Porcentagem de remoção do corante após os ensaios de degradação para o corante azul de metileno com as amostras sintetizadas.....	82
Figura 37 - Solução de azul de metileno após a degradação, utilizando a amostra MGM-C e, ao lado, a solução de azul de metileno inicial.	83
Figura 38 - Monitoramento espectrofotométrico da degradação foto-Fenton do corante azul de metileno com as amostras de ferritas de cobalto obtidas por coprecipitação em pH 3.	84
Figura 39 – Porcentagem de remoção do corante após os ensaios de degradação para o corante azul de metileno com as amostras sintetizadas.....	84
Figura 40 - Monitoramento espectrofotométrico dos ensaios de degradação para o corante azul de metileno com as amostras de ferrita de cobalto obtidas por rota hidrotermal.....	86
Figura 41 - Porcentagem de remoção do corante após os ensaios de degradação para o corante azul de metileno com as amostras de ferrita de cobalto sintetizadas por rota hidrotermal.....	87
Figura 42 - Espectros de UV-Vis do monitoramento espectrofotométrico para os ensaios de degradação com a amostra MGM-C para o corante azul de metileno por 120 minutos, utilizando álcool isopropílico, benzoquinona e EDTA-Na.....	88
Figura 43 - Espectros de UV-Vis do monitoramento espectrofotométrico para os ensaios de degradação com as amostras de ferrita para o corante azul de metileno, utilizando álcool isopropílico, benzoquinona (a) e EDTA-Na (b).....	89
Figura 44 - Curva analítica para a determinação de íons ferro em solução.....	90
Figura 45 - Reutilização das amostras de ferritas em 4 ciclos de degradação fotocatalítica.....	91

Figura 46 - Reutilização das amostras de maghemita em 4 ciclos de degradação fotocatalítica.....	92
Figura 47 - Ferrita de zinco e cobalto em suspensão (a) Separação magnética após 15 minutos próximo ao campo magnético de um ímã (b).....	93
Figura 48 - Espectro de fluorescência das amostras de ferritas.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados de WD-FRX para as amostras de maghemita sintetizadas. ...	52
Tabela 2 - Resultados de WD-FRX para as ferritas sintetizadas por coprecipitação.	52
Tabela 3 - Resultados de WD-FRX para as amostras de ferritas obtidas por rota hidrotermal.....	53
Tabela 4 - Dados de parâmetro de rede obtidos para amostras de ferritas sintetizadas.....	56
Tabela 5 - Valores obtidos para o tamanho de cristalito das diferentes amostras de maghemita e ferritas de cobalto.	60
Tabela 6 - Valores obtidos para o tamanho de cristalito das diferentes amostras de ferritas de zinco.	60
Tabela 7 - Resultados de <i>band gap</i> obtidos por reflectância difusa para as amostras de maghemita e ferritas de cobalto.	63
Tabela 8 - Resultados de <i>band gap</i> obtidos por reflectância difusa para as amostras de ferrita de zinco.	63
Tabela 9 - Dados obtidos por análise de fisissorção de nitrogênio.	68
Tabela 10 - Lixiviação de íons ferro em solução após o processo foto-Fenton.....	90

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AM	Azul de metileno
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
BET	Teoria de Adsorção Multimolecular desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EROs	Espécies reativas de oxigênio
eV	Elétron-Volt
e-/h+	Par elétron lacuna
e ⁻	Elétron da banda de condução
FWHM	Full width at half maximum
(H)	Campo magnético externo
(H _c)	Coercitividade
Hν	Energia dos fótons
h ⁺	Lacuna de banda de valência
Ferri-Co-C	Ferrita de cobalto obtida por síntese coprecipitação
Ferri-Co/Cu-C	Ferrita de cobalto e cobre obtida por síntese coprecipitação
Ferri-Co/Zn-C	Ferrita de cobalto e zinco obtida por síntese coprecipitação
Ferri-Zn-C	Ferrita de zinco obtida por síntese coprecipitação
Ferri-Zn/Ni-C	Ferrita de zinco e níquel obtida por síntese coprecipitação
Ferri-Co-H	Ferrita de cobalto obtida por síntese hidrotermal
Ferri-Co/Cu-H	Ferrita de cobalto e cobre obtida por síntese hidrotermal
Ferri-Co/Zn-H	Ferrita de cobalto e zinco obtida por síntese hidrotermal
Ferri-Zn-H	Ferrita de zinco obtida por síntese hidrotermal
Ferri-Zn/Ni-H	Ferrita de zinco e níquel obtida por síntese hidrotermal
FE-MEV	Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MGM-C	Maghemita obtida por síntese coprecipitação
MGM-H	Maghemita obtida por síntese hidrotermal
(M)	Magnetização de um material

(M_s) Magnetização remanescente

pH Potencial hidrogeniônico (H^+)

POAs Processos oxidativos avançados

UV Ultravioleta

US Ondas ultrassônicas

Vis Visível

WD- FRX Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 CORANTES TÊXTEIS: QUESTÕES AMBIENTAIS	19
2.2 CORANTES.....	20
2.3 FORMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	22
2.3.1 Processos oxidativos avançados (POAs).....	23
2.3.2 Reação Fenton.....	24
2.3.3 Reação foto-Fenton.....	24
2.3.4 Sonólise.....	26
2.3.5 Fotocatálise heterogênea	27
2.4 ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO E SEQUESTRANTES DE RADICAIS....	28
2.5 MATERIAIS BASEADOS EM FERRO PARA POAs.....	29
2.5.1 Óxidos de ferro.....	29
2.5.2 Magnetita.....	30
2.5.3 Maghemita.....	31
2.5.4 Hematita	32
2.5.5 Ferritas.....	33
2.5.6 Ferrita de cobalto	35
2.5.7 Ferrita de zinco.....	36
2.6 MÉTODOS DE SÍNTESE	36
2.6.1 Método de coprecipitação	37
2.6.2 Solvotermal	37
2.6.3 Método Hidrotermal.....	37
2.6.4 Microemulsão	38
2.7 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	38
3. OBJETIVOS	42

3.1 OBJETIVO GERAL	42
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	42
4. MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1 Reagentes	43
4.2 Síntese da maghemita por coprecipitação	43
4.3 Síntese da maghemita por hidrotermal	44
4.4 Síntese das ferritas por coprecipitação	44
4.5 Síntese das ferritas por hidrotermal	45
4.6 CARACTERIZAÇÕES	46
4.7 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	48
4.8 FOTÓLISE + H ₂ O ₂	49
4.9 DETERMINAÇÃO DO PERÓXIDO RESIDUAL	49
4.10 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO	49
4.11 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO COM CAPTURADORES DE RADICAIS	50
4.12 LIXIVIAÇÃO DE ÍONS FERRO EM SOLUÇÃO	50
4.13 REUTILIZAÇÃO DOS MATERIAIS	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM COMPRIMENTO DE ONDA.....	52
5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	53
5.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS... 60	60
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EFEITO DE CAMPO ... 64	64
5.5 ISOTERMAS DE FISISSORÇÃO DE N ₂	68
5.6 POTENCIAL ZETA	72
5.7 ESPECTROSCOPIA MOLECULAR NA REGIÃO DO UV-VIS.....	74
5.7.1 Ensaios de fotólise, adsorção e foto-Fenton	74
5.7.2 Ensaios de degradação.....	80

5.7.3 CAPTURADORES DE RADICAIS.....	88
5.8 LIXIVIAÇÃO DE ÍONS FERRO EM SOLUÇÃO	90
5.9 REUTILIZAÇÃO DOS MATERIAIS	91
5.10 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR.....	93
5.11 MECANISMO DE DEGRADAÇÃO.....	95
5.12 TRABALHOS FUTUROS	99
6. CONCLUSÕES.....	100
REFERÊNCIAS.....	101
APÊNDICE A - Espectro de emissão da lâmpada de LED 15 W.....	108
APÊNDICE B - Micrografias das amostras de ferritas com magnificações de 10.000 e 70.000 vezes e mapeamento elementar por EDS.....	109
APÊNDICE C - Gráfico do monitoramento da concentração do corante após a degradação com as amostras de maghemita.....	116
APÊNDICE D - Gráfico do monitoramento da concentração do corante após a degradação com as amostras de ferritas obtidas por coprecipitação.....	117
APÊNDICE E - Gráfico do monitoramento da concentração do corante após a degradação com as amostras de ferritas obtidas por hidrotermal.....	118

1. INTRODUÇÃO

Diante da globalização, a demanda de água potável no mundo tem aumentado, visto o crescimento do setor industrial e aumento da população mundial. Este desenvolvimento ocasionou uma maior contaminação dos recursos hídricos por diversos contaminantes. Assim os meios de tratamento de água têm enfrentado desafios para fornecer água apropriada ao consumo (NIZAMUDDIN et al., 2019).

Atualmente, dentre os principais contaminantes de recursos hídricos se destacam os corantes, principalmente os têxteis, que têm despertado preocupação devido ao alto potencial de contaminação e grande utilização pela indústria. A alta estabilidade química e baixa biodegradabilidade de corantes propiciam uma baixa eliminação pelos métodos tradicionais de tratamento. Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido utilizados para a degradação desses compostos, apresentando resultados promissores (DEWIL et al., 2017; VIKRANT et al., 2018).

A reação foto-Fenton utilizando catalisadores sólidos para decomposição do peróxido de hidrogênio gerando espécies oxidantes sob irradiação de luz tem se mostrado atraente por solucionar algumas desvantagens da reação Fenton homogênea, propiciando uma maior aplicação prática. Para tanto, óxidos de ferro e ferritas do tipo espinélio têm sido investigados para a reação a foto-Fenton (AMETA et al., 2018).

Dentre os principais óxidos de ferro, temos a magnetita, maghemita e a hematita, sendo esta última a fase mais estável. As ferritas são compostos que possuem Fe (III) como principal constituinte em sua estrutura, sendo as mais comuns as que apresentam estrutura cúbica do tipo espinélio. Devido à composição química variada, múltiplos estados de valência e emprego de diferentes cátions metálicos, as ferritas apresentam atividades fotoeletroquímica e catalítica bastante atraentes (TAFFA et al., 2016).

Contudo, estudos recentes demonstram que a dopagem de ferritas com metais de transição tais como Cu, Co, Zn, Mg, Ni, entre outros, promove alterações interessantes em suas propriedades, levando a um maior desempenho fotocatalítico.

Assim, nanomateriais baseados em ferro têm despertado interesse devido à grande área superficial, porosidade, atividade fotocatalítica, baixa toxicidade, obtenção por métodos de síntese fácil, de baixo custo e presença de propriedades

magnéticas para uma gama de materiais. Desta forma, diferentes métodos para tratamento de água têm se baseado na utilização de nanomateriais baseados em ferro como adsorventes e fotocatalisadores (NIZAMUDDIN et al., 2019)

Os principais processos oxidativos químicos são a fotocátalise heterogênea, ozonização, sonólise, processo Fenton e foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Tem-se ainda a combinação da reação Fenton e a sonólise, que tem se mostrado promissora no tratamento de efluentes (DEWIL et al., 2017).

Algumas das limitações para aplicação em escala industrial de alguns POAs são a separação posterior do catalisador e a fonte de energia para ativação destes, o que implica em questões econômicas. Assim, esforços têm sido realizados para o desenvolvimento de métodos de fácil separação desses fotocatalisadores. Uma das formas mais eficientes encontradas é a imobilização em suportes sólidos. No entanto, a atividade catalítica pode diminuir em comparação com a utilização do catalisador na forma mássica (PANG et al., 2016).

Dessa forma, o desenvolvimento de materiais com propriedades magnéticas que permitam que o catalisador seja facilmente removido por meio da aplicação de um campo magnético externo também se mostra um método atrativo para utilização de catalisadores em suspensão. A recuperação do catalisador permite sua reutilização, o que torna o processo mais viável.

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo a síntese e caracterização de óxidos de ferro e ferritas do tipo espinélio com propriedades magnéticas para a degradação de corante, sob irradiação de luz na região do visível, utilizando duas rotas de síntese para obtenção dos materiais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORANTES TÊXTEIS: QUESTÕES AMBIENTAIS

A atividade antrópica e crescente industrialização mundial têm ocasionado impactos negativos ao ambiente aquático, promovendo mudanças no uso da água, aumentando sua demanda e diminuindo sua qualidade decorrente da contaminação (BRANCHET et al., 2019).

Dentre os compostos que têm ocasionado a contaminação de corpos hídricos, os pesticidas, fertilizantes, resíduos farmacêuticos, solventes orgânicos, corantes estão entre os mais preocupantes (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018). Os corantes apresentam grande potencial de contaminação, sendo amplamente empregados na indústria têxtil, curtimento de couro, borracha, indústria farmacêutica, indústria de plásticos e papel. O setor têxtil, depois da agricultura, está entre um dos maiores poluidores ambientais do planeta, devido à alta quantidade de água que este setor utiliza e grande geração de efluentes potencialmente tóxicos (XIE et al., 2018).

Os corantes têxteis apresentam perigo não somente à biota aquática, mas à saúde humana se descartados sem o devido tratamento. Esta preocupação advém do fato desses compostos apresentarem estruturas complexas e estáveis, bastante resistentes à biodegradação. Além disso, muitos deles são carcinogênicos e mutagênicos, conferem aos efluentes industriais forte coloração, o que vem a intervir na biota aquática se descartado sem tratamento, por dificultar a penetração de raios solares para o ambiente aquático, mesmo em baixas concentrações (SIVARAM; GOPAL; BARIK, 2019; XIE et al., 2018).

Assim a cor conferida pelos grupos cromóforos desses compostos de grande interesse e aplicabilidade industrial proporciona desafios e um custo operacional elevado para o posterior tratamento dos efluentes gerados, visto a baixa biodegradabilidade que os corantes apresentam, sendo de difícil remoção pelos métodos de tratamento convencionais (SIVARAM; GOPAL; BARIK, 2019).

Estima-se que cerca de 10 a 15 % dos corantes utilizados durante o processo de tingimento sejam perdidos pela fixação incompleta à fibra têxtil e incorporados aos resíduos do setor (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018).

Segundo Alsalka et al. (2019), aproximadamente 3.600 diferentes corantes e 8.000 diferentes produtos químicos estão sendo usados pelo setor têxtil atualmente em vários processos, incluindo branqueamento, tingimento e acabamento.

Segundo Hussain e colaboradores (2018), cerca de 280.000 toneladas de corantes têxteis são descartadas junto aos efluentes industriais por ano. Na literatura, têm sido relatadas as diferentes proporções de água empregada no processo de tingimento, variando de acordo com a fibra, maquinário e o tipo de corante utilizado. Em geral, em um tingimento tradicional, são necessários 100-180 litros de água para tingir 1kg de fibra têxtil.

Em sua pesquisa, Ozturk e colaboradores (2016) revelaram, por meio do monitoramento do consumo de produtos de uma indústria têxtil, que a quantidade de água consumida foi de 95-102 L kg⁻¹ de produto obtido na fábrica. A geração de efluentes foi de 86-94 L kg⁻¹ de produto produzido. Os materiais, corantes e outros produtos químicos utilizados foram de 10 e 366 gkg⁻¹ respectivamente. Tais valores justificam a preocupação atual em torno da necessidade de tratamento dos efluentes têxteis.

2.2 CORANTES

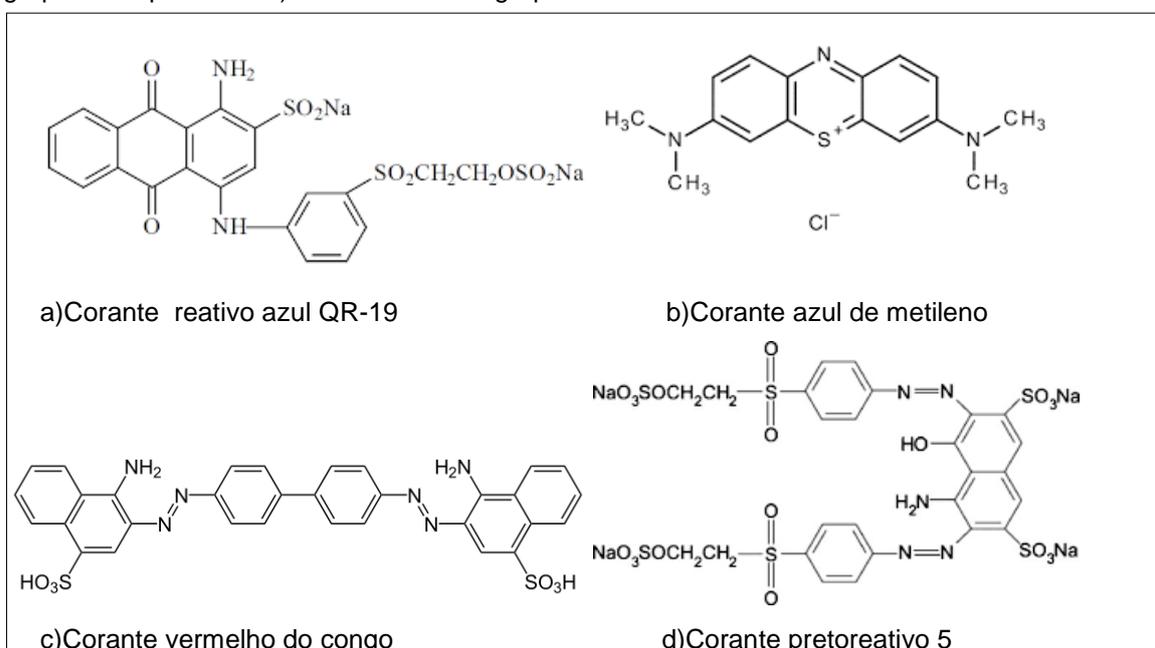
Os corantes são compostos químicos utilizados por diversos segmentos da indústria para conferir cor a seus produtos, tornando sua comercialização mais atrativa (YAGUB et al., 2014).

Bhuiyan e colaboradores (2018) ressaltam que, na segunda metade do século XIX, com o desenvolvimento dos corantes sintéticos, o emprego de corantes naturais reduziu drasticamente devido à quantidade limitada de cores, falta de reprodutibilidade, tonalidades irregulares, baixo rendimento e baixa resistência da coloração. Assim, os corantes sintéticos surgiram revolucionando o setor têxtil, se tornando bastante atrativos devido a sua disponibilidade, diversidade de cores, viabilidade econômica e boa resistência da cor.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua origem (natural e sintética), estrutura química (azo, antraquinona, nitro, nitroso) e formas de aplicação (reativos, azóicos, diretos, ácidos, básicos dispersos, à cuba e enxofre) (VIKRANT et al., 2018).

Segundo Yagub et al. (2014), entre os corantes mais empregados industrialmente, destacam-se os corantes do grupo azo, que representam 50% dos corantes utilizados e os corantes do grupo antraquinona, que também apresentam utilização significativa. Os corantes azo apresentam elevada toxicidade devido à presença de aminas aromáticas tóxicas em sua estrutura que podem ser liberadas ao efluente. Da mesma forma, os corantes de grupo químico antraquinonas são mais resistentes à degradação e permanecem por um longo tempo no ambiente. Alguns exemplos de corantes são representados na Figura 1.

Figura 1 - Estruturas químicas de alguns corantes têxteis. Estrutura a) e b) são corantes do grupo antraquinona e d) são corantes do grupo azo.



Fonte: A autora

Os corantes são compostos coloridos devido à presença de grupos cromóforos que são insaturações covalentes responsáveis pela absorção de radiação eletromagnética na região do UV-Visível como C=C, C≡C, C=O, N=N, NO₂, etc. Os corantes sintéticos possuem estruturas orgânicas que contêm três principais componentes: o cromógeno, cromóforo e auxócromo. O cromógeno é o composto químico que apresenta cor ou pode ser colorido pela presença de determinados substituintes. Enquanto o auxócromo compreende grupos substituintes capazes de influenciar na coloração quando ligados ao cromóforo por alterar a intensidade e comprimento de onda da absorção de radiação eletromagnética. Os grupos metila,

hidroxila, alcoxi, halogênio e amina são alguns exemplos típicos de auxócromo (GURSES, 2019; PAVIA, 2010).

Um corante amplamente utilizado na indústria têxtil, papel e farmacêutica é o azul de metileno (AM). Trata-se de um corante catiônico do grupo antraquinona, possuindo, portanto, estrutura aromática conforme verificado na Figura 1b. Sua fórmula química é $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e sua massa molar de $319,8 \text{ g mol}^{-1}$. Este corante é utilizado em muitos trabalhos da literatura como molécula modelo para avaliar a eficiência de adsorção e degradação por processos oxidativos avançados (DENG et al., 2013; GAIKWAD et al., 2019; GUO; WANG, 2019; KIM et al., 2015).

2.3 FORMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

De acordo com o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, todo efluente deve ser tratado antes do descarte, conforme as exigências estabelecidas para seu lançamento, não podendo conferir cor ao corpo receptor (BRASIL, 2011).

A respeito de diferentes métodos de tratamento de água, Holkar e colaboradores (2016) afirmam que os métodos físicos baseados na coagulação são úteis para a descoloração de águas residuais contendo apenas alguns tipos de corantes, resultando em uma baixa eficiência de descoloração e grande geração de lodo.

Enquanto isso, os métodos baseados na adsorção têm apresentado grande eficiência na remoção de corantes têxteis. O adsorvente mais empregado é o carvão ativado, um adsorvente eficaz para uma ampla gama de corantes. No entanto, seu custo elevado e difícil regeneração são algumas desvantagens. Para aplicação economicamente viável do método de adsorção, alguns pesquisadores têm desenvolvido adsorventes de baixo custo, baseados na utilização de resíduos para tornar o processo mais viável. No entanto, apesar de ser um método simples e de fácil operação, a utilização da adsorção ainda apresenta algumas limitações por promover apenas uma transferência de fase do contaminante, não solucionando o problema por completo (BUTHIYAPPAN; ABDUL RAMAN, 2019; HIDAYAH et al., 2019; HOLKAR et al., 2016; YAGUB et al., 2014).

2.3.1 Processos oxidativos avançados (POAs)

Alsalka et al. (2019), assim como muitos outros pesquisadores, apontam que os métodos mais promissores para o tratamento de águas residuais contendo contaminantes recalcitrantes são os processos oxidativos avançados (POAs). Os POAs são considerados tecnologias versáteis devido à produção de radicais hidroxila de maneiras alternativas, podendo gerar produtos intermediários menos tóxicos durante a degradação de poluentes orgânicos (AYODHYA; VEERABHADRAM, 2018).

Os processos oxidativos podem atuar utilizando fontes de luz artificial (UV, visível, lâmpadas de mercúrio, LED, etc.), e, em alguns casos, podem até funcionar utilizando fonte de luz natural (luz solar). Dentre os principais processos oxidativos avançados, destacam-se a ozonização (O_3), ozonização combinada com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2) e irradiação UV (O_3/UV) ou ambos ($O_3/H_2O_2/UV$), ozonização combinada com catalisadores (O_3 /catalisadores), UV/H_2O_2 , processo Fenton, ou foto-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2 e $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$, respectivamente), sonólise e a fotocatalise (DEWIL et al., 2017) (RUALES-LONFAT et al., 2015).

Han e colaboradores (2018), em seu estudo utilizando um azo corante (ácido laranja 7), por meio da fotocatalise com nanomaterias de TiO_2 dopado com ferro, obtiveram degradação completa do corante e 91% de mineralização em 2,5 horas sob irradiação de luz ultravioleta.

Xie et al. (2018), utilizando a reação Fenton, alcançaram a descoloração do corante preto reativo 5 e remazol brilhante azul de 99,31% e 96,62%, respectivamente, muito superiores à degradação biológica utilizada como comparativo.

Wu; Roy (2015) desenvolveram um compósito de $\gamma-Fe_2O_3$ e bentonita, que se mostrou um excelente catalisador heterogêneo para a reação foto-Fenton, promovendo a descoloração de 91% do corante Rodamina B sob irradiação de luz ultravioleta.

Todos estes trabalhos mostraram resultados promissores no emprego de POAs para o tratamento de corantes, entretanto a fonte de irradiação ultravioleta utilizada limita sua aplicação e ressalta a necessidade do desenvolvimento de POAs que atuem utilizando fontes de radiação mais acessíveis.

2.3.2 Reação Fenton

Segundo Vorontsov (2018), a reação Fenton foi relatada pela primeira vez por H.J. Fenton em 1894. Ele observou a oxidação parcial do ácido tartárico na presença de ferro (II) e peróxido de hidrogênio. A partir daí, a reação Fenton tem sido estudada e aplicada até os dias de hoje, com atual destaque para tratamento de águas residuais.

De acordo com Ameta et al. (2018), o processo Fenton utiliza Fe^{2+} como o catalisador conforme a equação (1). Em geral, sais de ferro são utilizados para gerar radicais hidroxila altamente reativos ($\cdot\text{OH}$) a partir de peróxido de hidrogênio.



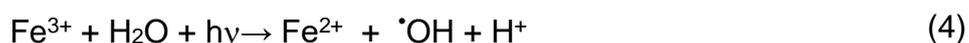
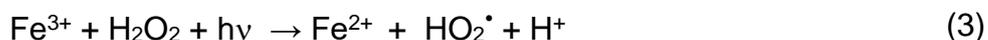
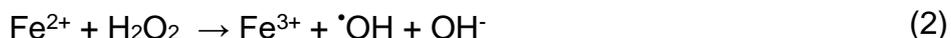
No entanto, este processo conhecido como reação Fenton homogênea apresenta algumas desvantagens que limitam sua utilização em escala industrial devido à estreita faixa de pH (2-3) onde os íons ferro são estáveis e à grande geração de lodo contendo ferro, que é considerada como uma poluição secundária envolvendo a perda de catalisador. Para superar tais problemas, muito esforço tem sido despendido no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a reação Fenton e foto-Fenton, incluindo a imobilização de íons ferro ou utilização de óxidos de ferro (AMETA et al., 2018).

Vale ressaltar que, segundo Oliveira(2013), quando é utilizado Fe^{3+} ao invés de Fe^{2+} e quantidades de H_2O_2 em excesso, outros radicais de menor potencial de oxidação como hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) e ânion superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) também são formados.

2.3.3 Reação foto-Fenton

A reação Fenton com íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} que ocorre na presença de luz ultravioleta ou visível é denominada foto-Fenton. No escuro, a reação Fenton é interrompida após a conversão completa dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} . Assim, utilizando irradiação de luz, há um aumento da taxa de degradação pela foto-redução de íons Fe^{3+} para íons Fe^{2+} , que produzem novos radicais com H_2O de acordo com o

mecanismo a seguir, descrito nas equações(2) a (4) AMETA et al., 2018; VAISHNVE et al., 2014).



Vorontosov (2018) alega que, como a utilização de catalisadores heterogêneos é a mais atraente para a reação Fenton, vale mencionar que os cátions ferro (II) e ferro (III) desses catalisadores podem estar envolvidos em três tipos de reações no decorrer dos processos Fenton e foto-Fenton: a reação Fenton homogênea com os íons ferro que migraram da superfície sólida para a solução, a reação com os cátions de ferro que residem na superfície do catalisador sólido, e a excitação eletrônica de sólidos semicondutores baseados em ferro.

A lixiviação de íons ferro para a solução é difícil de evitar em decorrência dos ácidos que, em geral, se formam na oxidação dos poluentes, ou que são adicionados para ajuste do pH. O ferro da superfície é extraído para a solução por complexação com ácidos, dessa forma o ferro lixiviado para a solução poderá proporcionar a ocorrência da reação Fenton homogênea, apresentando melhor desempenho em pH em torno de 3 (HE et al., 2016).

A reação de interface do ferro contido na superfície dos catalisadores heterogêneos é bastante atraente visto que tanto os radicais hidroxila quanto intermediários reativos são formados em diferentes proporções na superfície do catalisador, dependendo do catalisador e das condições de realização da reação. Neste caso, a reação Fenton é mais significativa com o aumento da área superficial e porosidade do catalisador (HE et al., 2016; VORONTSOV, 2018).

Desde a descoberta da reação Fenton heterogênea em 1991, os dois mecanismos interfaciais mais discutidos e aceitos para explicar este efeito têm se baseado no mecanismo da reação Fenton homogênea induzida por íons ferro lixiviados da superfície e a catálise heterogênea sobre a superfície do composto (HE et al., 2016).

Sabe-se ainda que alguns óxidos de ferro como magnetita e hematita são caracterizados como semicondutores, assim, com a excitação destes por meio da

irradiação de luz, pode ocorrer a geração de radicais oxidantes adicionais para a degradação de compostos orgânicos (VORONTSOV, 2018).

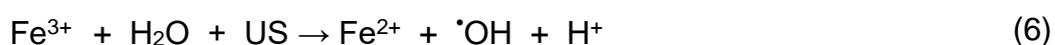
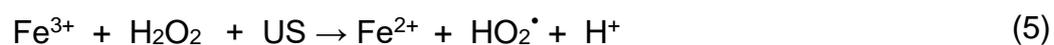
2.3.4 Sonólise

Recentemente muitos estudos vêm sendo realizados sobre o uso de processos sonoquímicos para tratar uma variedade de contaminantes químicos, inclusive em combinação com a reação Fenton (ACISLI et al., 2017; HASSANI et al., 2017; JAAFARZADEH et al., 2018; MENG et al., 2017; WANG; LIU; SUN, 2012).

Giray; Hakan; Akarsu (2018), em seu estudo comparando o processo Fenton e Fenton combinado com sonólise, verificaram que a reação Fenton utilizando ultrassom denominada de sono-Fenton se mostrou mais eficiente, utilizando menor quantidade de reagentes (sais de ferro, peróxido de hidrogênio) para promover a descoloração de 99% de efluente proveniente de uma indústria têxtil, para as melhores condições em 60 minutos.

A sonólise é um processo que utiliza um aparelho de ultrassom para irradiação de ondas ultrassônicas (US) visando a geração de um ambiente oxidante. A aplicação de uma onda de ultrassom pode resultar em uma cavitação acústica promovendo a formação, crescimento e implosão de bolhas em um líquido (AMETA et al., 2018; FARHADI; SIADATNASAB, 2016).

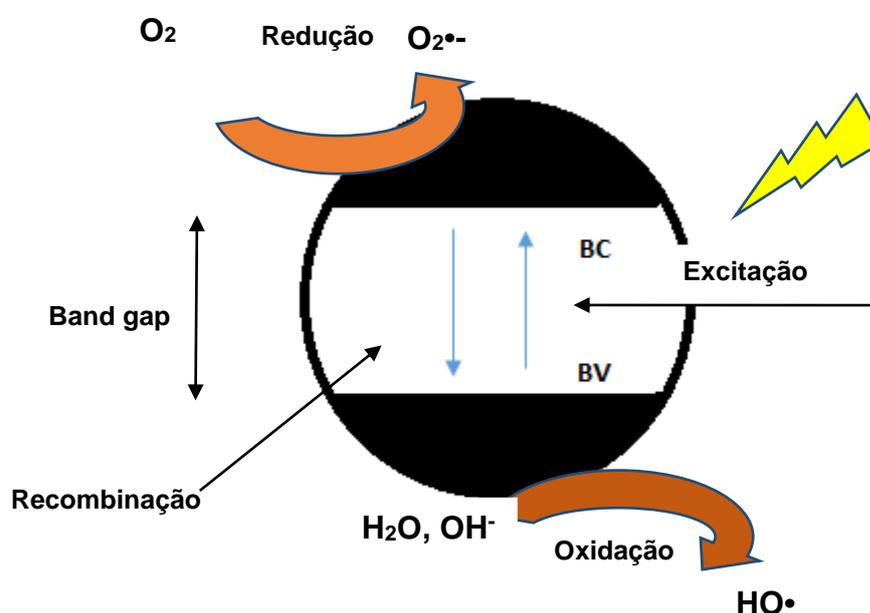
Quando essas bolhas entram em colapso, na interface com o líquido da solução, assim como no interior da bolha, a temperatura pode alcançar milhares de Kelvins, enquanto a pressão interna pode atingir algumas centenas de atmosferas. Nestas condições, radicais podem ser formados pela oxidação da água ou peróxido de hidrogênio. Assim a combinação da reação Fenton e radiação ultrassônica aumenta a geração de radicais necessários à degradação de moléculas orgânicas conforme as equações(5) e (6) (AMETA et al., 2018; HASSANI et al., 2017).



2.3.5 Fotocatálise heterogênea

Quando um semicondutor é irradiado com energia ($h\nu$) igual ou maior que a energia de seu *band-gap*, os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução. Alguns elétrons fotoexcitados que não sofrem recombinação direta, atingem a superfície do semicondutor e reagem com grupos hidroxila ou água adsorvidos na superfície para formar radicais hidroxila, ou outras espécies altamente oxidantes conforme o esquema representado na Figura 2 (WANG; et al. 2014).

Figura 2 - Representação esquemática da ativação de um semicondutor em fotocatalise.



Fonte: Adaptado de (MAHMOUD; FREIRE, 2007)

Segundo Tanveer et al. (2018), um dos principais obstáculos para a aplicação da fotocatalise heterogênea e outros processos oxidativos avançados como foto-Fenton à aplicação real é a recuperação do catalisador. Sabe-se que a utilização de materiais na escala micrométrica e nanométrica com uma elevada área superficial leva a uma melhor dispersão em meio aquoso das partículas permitindo a passagem de radiação necessária à ativação do catalisador. No entanto, a recuperação dessas partículas por meios tradicionais como filtração ou centrifugação é demorada e possui um custo elevado.

Sendo a questão econômica um dos fatores de grande relevância na seleção do fotocatalisador, neste contexto, Pang et al. (2016) afirmam que a

separação de fotocatalisadores da água tratada é um desafio, pois, usando métodos tradicionais, restringe-se a aplicação de fotocatalisadores suspensos em escala industrial. Para superar esta dificuldade, a imobilização de fotocatalisadores em suportes adequado tem sido promissora. No entanto, muitas vezes a eficiência fotocatalítica decresce em relação ao material em suspensão.

Outra forma de separação de fotocatalisadores que tem recebido atenção é a separação magnética, que tem se mostrado um método conveniente e bastante eficiente para separação e reciclagem de catalisadores. Assim materiais magnéticos com atividade fotocatalítica apresentam alto potencial de aplicação em escala industrial (PANG et al., 2016).

2.4 ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO E SEQUESTRANTES DE RADICAIS

Dentre os diferentes mecanismos propostos para a degradação de compostos recalcitrantes, vários envolvem os radicais, como as espécies reativas de oxigênio como responsáveis por desencadear reações que promovem a degradação de moléculas orgânicas. Um radical pode ser definido como um átomo ou molécula que possui um ou mais elétrons desemparelhados (LIMA; BEZERRA, 2012; WANG; XU, 2012).

Dentre as classes de radicais livres, os radicais derivados do oxigênio, conhecidos como espécies reativas de oxigênio (EROs), são uma classe importante de radicais gerados em sistemas vivos e reações fotocatalíticas. Na classe de EROs, há radicais livres contendo oxigênio e outras espécies que, apesar de não possuírem elétrons desemparelhados, são muito reativas devido à sua instabilidade. O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), hidroperóxido (HO_2^{\cdot}), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), fazem parte dos EROs (LIMA; BEZERRA, 2012).

Quando se trata de EROs e seus efeitos aos seres vivos, o termo antioxidante é bastante citado. A terminologia antioxidante se referia inicialmente ao inibidor de processos oxidativos, mas atualmente se aplica a todos os inibidores de radicais livres. As substâncias denominadas antioxidantes atuam de forma a retardar ou inibir as taxas de oxidação de substâncias.

Deste modo, como se sabe que alguns EROs participam dos mecanismos de degradação, é possível utilizar sequestrantes de radicais para avaliar o efeito de cada radical no processo de degradação.

De acordo com Alam; Rao e Janata (2003), os álcoois podem ser empregados como eliminadores de radicais hidroxila. Os radicais hidroxila reagem com os álcoois alifáticos por abstração do átomo de hidrogênio de acordo com a equação (7) e (8).



Guo e Wang (2019) utilizaram o álcool isopropílico como inibidor de radicais hidroxila na degradação do corante azul de metileno. Enquanto isso, Liuet al. (2014) usaram o álcool terc-butílico para inibição dos radicais hidroxila na degradação de antibiótico. Já os radicais superóxido são altamente reativos com benzoquinona.

Vacâncias de elétrons (buracos, h^+) na banda de valência também podem ser inibidas por espécies doadoras de elétrons. Tais substâncias, ao serem adsorvidas na superfície do semicondutor, podem atuar como doadoras de elétrons e serem oxidadas pela vacância de elétrons. Savunthari; Shanmugam (2019) utilizaram o EDTA para inibir as vacâncias de elétrons na degradação do bisfenol.

2.5 MATERIAIS BASEADOS EM FERRO PARA POAs

2.5.1 Óxidos de ferro

Segundo Nizamuddin et al. (2019), nanomateriais baseados em ferro têm despertado grande interesse da pesquisa nos últimos anos devido a sua grande área superficial, alta porosidade e excelentes propriedades magnéticas. A união destas propriedades em um material é atraente para aplicação no tratamento de águas residuais. Assim, segundo Santhosh e colaboradores (2019), várias tecnologias de remediação ambiental têm sido propostas no tratamento de efluentes utilizando nanomateriais de óxido de ferro como adsorventes e fotocatalisadores.

Shokrollahi (2017) ressalta que, entre os diferentes tipos de materiais magnéticos, as cerâmicas magnéticas apresentam propriedades atraentes para variadas aplicações. Entre as cerâmicas magnéticas, óxidos de ferro têm sido empregados em vários campos visando diferentes aplicações, como dispositivos de gravação e aplicações biomédicas.

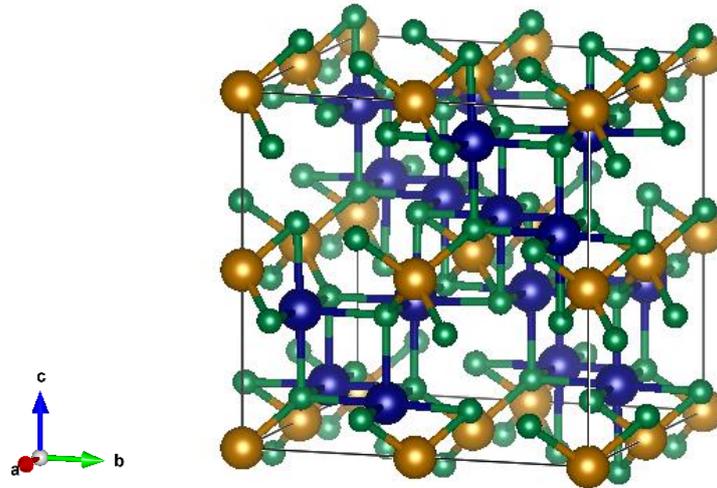
Os óxidos de ferro podem ser encontrados em três principais fases cristalinas: magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

2.52 Magnetita

A magnetita (Fe_3O_4) é um mineral que ocorre naturalmente na Terra, é considerado um material ferrimagnético à temperatura ambiente possuindo uma temperatura de Curie de 850 K. No entanto, apesar de sua forma natural, assim como outros óxidos de ferro abundantes, para obtenção de propriedades desejadas a diferentes aplicações, sua obtenção por rota sintética é mais atraente (SHOKROLLAHI, 2017; WANG; LIU; SUN, 2012).

A magnetita é um óxido de ferro misto de FeO e Fe_2O_3 , de estrutura cúbica de face centrada do tipo espinélio invertido, como mostrado na Figura 3, possuindo íons O^{2-} coordenados aos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos interstícios octaédricos e íons Fe^{3+} em interstícios tetraédricos. Metade dos íons Fe^{3+} ocupam posições tetraédricas e a outra metade, posições octaédricas, não existindo momento magnético resultante da presença destes íons. Entretanto, todos os íons Fe^{2+} estão nos interstícios octaédricos, daí se origina o comportamento magnético da magnetita (OLIVEIRA, 2013; RAMIMOGHADAM et al., 2014).

Figura 3 - Representação da estrutura cristalina da magnetita, onde as esferas azuis representam os íons Fe^{2+} , as verdes os íons O^{2-} , marrom os íons Fe^{3+} .



Fonte: A autora.

2.53 Maghemita

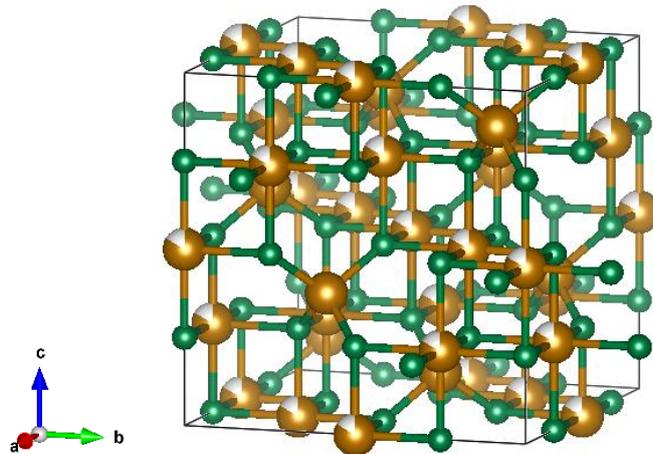
A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um mineral comum na superfície da Terra com uma propriedade ferrimagnética à temperatura ambiente e uma temperatura Curie de 928 K. Como a magnetita, ela possui estrutura cristalina (tetragonal) do tipo espinélio, sendo o segundo óxido de ferro mais estável, depois da hematita. Devido ao seu baixo custo, facilidade de síntese e estabilidade química, a investigação de suas propriedades e aplicações ocorre desde o final da década de 1940 (SHOKROLLAHI, 2017).

Segundo Martinez-Boubeta; Simeonidis (2019), do ponto de vista estrutural, a maghemita é muito semelhante à magnetita. A diferença entre ambas reside no fato da maghemita apresentar apenas íons Fe^{3+} em sua estrutura.

Cada célula unitária da maghemita representada na Figura 4 contém cerca de 32 íons O^{2-} , 21,33 íons Fe^{3+} e 2,66 vacâncias de oxigênio, onde os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos, enquanto as vacâncias ficam localizadas somente nos sítios octaédricos (MARTINEZ-BOUBETA; SIMEONIDIS, 2019).

No entanto, é um óxido termicamente instável, sofrendo uma mudança cristalográfica irreversível à hematita acima de 400°C , perdendo sua magnetização (TEJA; KOH, 2009).

Figura 4 - Representação da estrutura cristalina da maghemita. As esferas verdes representam os íons O^{2-} , as de coloração marrom representam os íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (esferas inteiramente marrons) e sítios octaédricos (esferas marrom e branca).

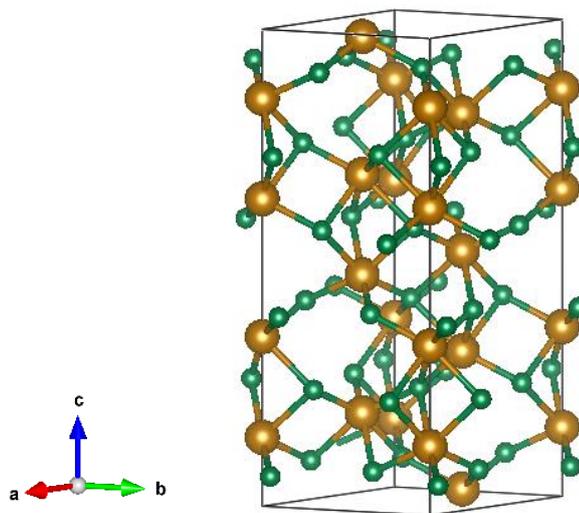


Fonte: A autora.

2.54 Hematita

Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um material paramagnético a temperaturas acima da sua temperatura de Curie em 956K, enquanto na temperatura ambiente, é um óxido fracamente ferromagnético e sofre uma transição de fase a 260 K para um estado antiferromagnético (TEJA; KOH, 2009). Este óxido possui estrutura hexagonal conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Representação da estrutura cristalina da hematita, onde as esferas verdes representam os íons O^{2-} e as marrons, os íons Fe^{3+} .



Fonte: A autora.

Segundo Santhosh e colaboradores (2017), semicondutores comuns como TiO_2 , ZnO e ZrO_2 apresentam excelente atividade fotocatalítica, no entanto estes materiais apresentam um *gap* de energia largo, superior a 3 eV, promovendo absorção de radiação apenas na região do UV, o que limita sua aplicação prática. Assim busca-se o desenvolvimento de fotocatalisadores que atuem com absorção de energia na região do visível, visando aproveitamento da energia solar.

Entre os vários fotocatalisadores capazes de explorar a energia do espectro solar, a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tem se destacado por apresentar absorção de luz (cerca de 43%) na região da luz visível, baixa toxicidade e alta estabilidade química. A hematita é um semicondutor do tipo n com um intervalo de bandas de 2,1 eV, o que o torna um material promissor para aplicação no tratamento de águas residuais sob irradiação de luz visível (PANG et al., 2016).

2.5.5 Ferritas

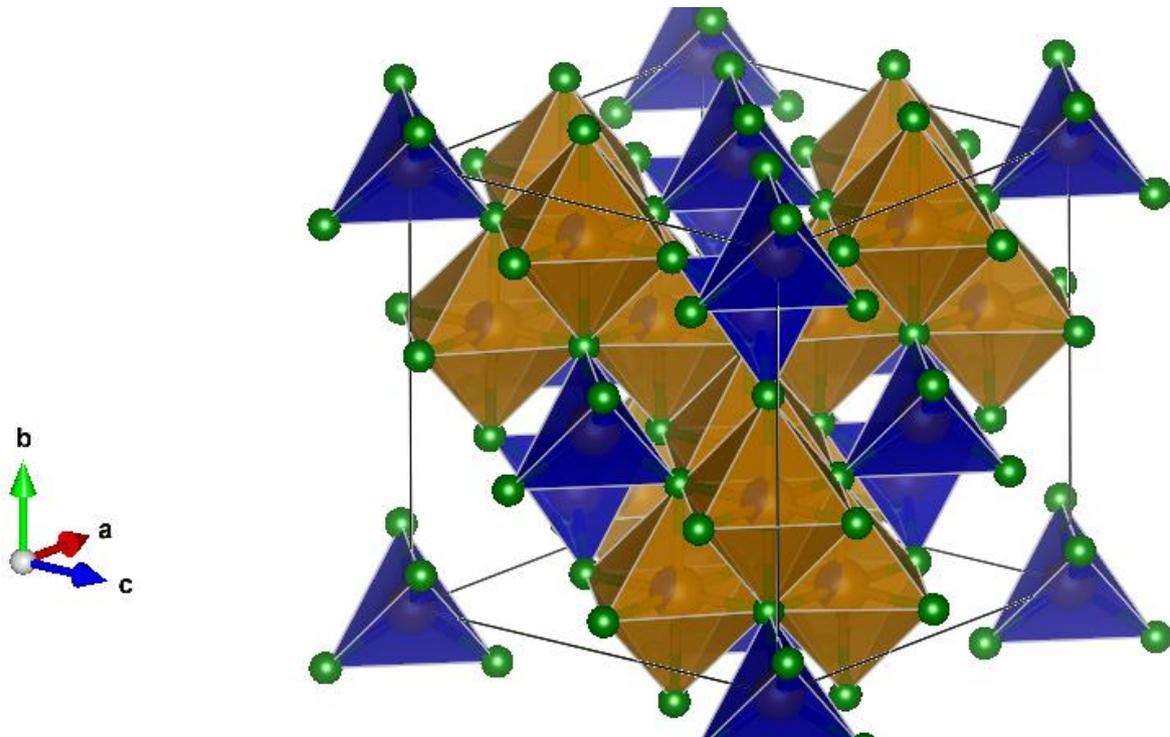
As ferritas são uma classe de materiais baseados em ferro com aplicação promissora no tratamento de água. As ferritas são compostos que apresentam Fe (III) como constituinte principal em sua estrutura, sendo as mais comuns as ferritas do tipo espinélio, onde há a substituição do átomo de Fe^{2+} no cristal da magnetita por outro metal bivalente, com fórmula geral de MFe_2O_4 , (M=Co, Mn, Ni, Cu, Zn, Mg)(MARTINEZ-BOUBETA; SIMEONIDIS, 2019).

De acordo com Kefeni; Mamba; Msagati(2017), há ainda as ferritas classificadas como granada ($\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, onde M=cátions de terras raras), hexaferrita ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e ortoferrita (MFeO_3 , M=cátions de terras raras). Dentre estas, atenção especial tem sido dada às ferritas do tipo espinélio, devido as suas excelentes propriedades magnéticas, composição química simples e ampla aplicação em diversas áreas, incluindo catálise, tratamento de efluentes, dispositivos eletrônicos e aplicações biomédicas.

A ferrita de estrutura espinélio está representada na Figura 6 com fórmula química geral AB_2O_4 , onde A e B são cátions metálicos posicionados em dois sítios cristalográficos diferentes: tetraédricos (sítios A) e octaédricos (sítios B). Na fórmula MFe_2O_4 , de acordo com a posição do sítio de M (II) e Fe (III), há possibilidade da formação de três possíveis estruturas de ferrita de espinélio: normal, inversa e mista (REDDY;YUN, 2017).

Em uma estrutura de espinélio normal, o cátion bivalente M (II) fica localizado em posições tetraédricas, enquanto Fe (III) em sítios octaédricos, um exemplo é Fe_3O_4 e NiFe_2O_4 . Já em uma estrutura de espinélio inversa, Fe (III) pode ocupar igualmente ambos os sítios, enquanto que M (II) ocupa somente as posições octaédricas, CoFe_2O_4 é um bom exemplo. Em uma estrutura espinélio mista, ambos os íons ocupam aleatoriamente os sítios tetraédricos e octaédricos (REDDY;YUN, 2017).

Figura 6 - Representação da estrutura cúbica espinélio normal. Onde em azul estão representados os sítios tetraédricos, em marrom os sítios octaédricos e em verde os oxigênios



Fonte: A autora.

Assim as ferritas são materiais magnéticos que vêm despertando interesse da pesquisa devido às suas aplicações promissoras em uma ampla variedade de campos. Sua simplicidade de síntese, baixa toxicidade, estabilidade física e química tornam esses materiais úteis para variadas aplicações (GAIKWAD et al., 2019).

Os campos de pesquisa para as ferritas nanoestruturadas vão da área industrial à biomédica, possuindo aplicações como adsorventes, catalisadores, fabricação de materiais eletrônicos, tratamento de águas residuais. Na área biomédica, são utilizadas no aprimoramento de contraste de ressonância magnética, tratamento de tumores por hipertermia, entrega e liberação controlada de fármacos,

preparação de sensores e biosensores e também muitas ferritas têm apresentado atividade antimicrobiana (KEFENI et al., 2020).

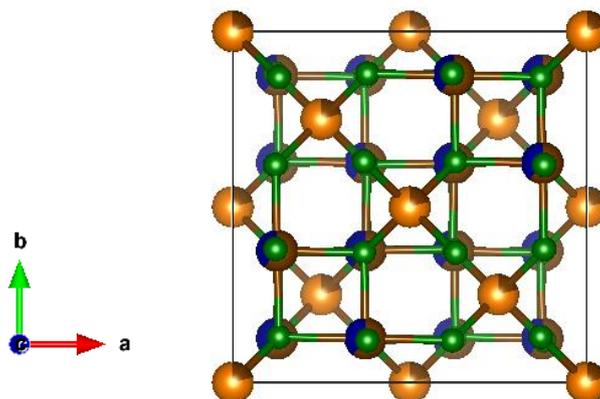
Na área de catalisadores, a recente pesquisa tem verificado que a dopagem de ferritas com metais de transição, tais como Cu, Co, Zn, Ni, entre outros promove alterações interessantes em suas propriedades (DEBNATH et al., 2019; SINGH et al., 2015). A substituição de cátions altera as propriedades redox das ferritas, ocasionando um maior desempenho fotocatalítico, conforme vem sendo observado recentemente em alguns trabalhos da literatura (DHIMAN et al., 2017, 2019; DOU et al., 2020; KAPOOR et al., 2018; SINGH; SINGHAL, 2019).

Dou et al. (2020) sintetizaram ferritas de cobalto por autocombustão sol-gel, dopadas com manganês e verificaram uma melhora na atividade fotocatalítica na degradação do corante Orange II para as amostras dopadas em comparação com a ferrita pura. Enquanto isso, Naik e colaboradores (2019) sintetizaram ferritas de cobalto dopadas com níquel pelo método sol-gel assistido por micro-ondas e atribuíram à dopagem o melhor desempenho fotocatalítico da ferrita de cobalto. Hong e colaboradores sintetizaram ferritas de níquel dopadas com cobre pelo método sol-gel relatando também melhora na atividade fotocatalítica (DOU et al., 2020; HONG et al., 2015; NAIK et al., 2019a).

2.5.6 Ferrita de cobalto

Vale ressaltar que, após a magnetita, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e a ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) estão entre os materiais baseados em ferro mais amplamente estudados, principalmente para aplicações biomédicas e catalíticas, respectivamente. A ferrita de cobalto possui uma excelente estabilidade química e é caracterizada como um material magnético duro, com alta coercitividade em sua forma bulk, enquanto que, na forma nanoestruturada, possui baixa coercitividade (KEFENI et al., 2020). A ferrita de cobalto possui estrutura espinélio invertido, onde os íons Fe^{3+} estão localizados nos sítios tetraédricos e octaédricos e os íons Co^{2+} apenas nos sítios octaédricos. A estrutura desta ferrita está representada na Figura 7.

Figura 7 - Representação da estrutura cristalina da ferrita de cobalto onde as esferas verdes representam os íons O^{2-} e as esferas marrons e azuis os íons Fe^{3+} e íons Co^{2+} nos sítios octaédricos. Enquanto as esferas laranja representam os íons ferro nos sítios tetraédricos.



Fonte: A autora.

2.5.7 Ferrita de zinco

A ferrita de zinco, por sua vez, tem atraído atenção devido as suas propriedades magnéticas diferenciadas e suas aplicações fotocatalíticas. As propriedades magnéticas da ferrita de zinco são dependentes da estrutura do material, que, por sua vez, é determinada pelo método e condições de síntese empregados (AMIRI; ESKANDARI; SALAVATI-NIASARI, 2019).

A ferrita de zinco possui estrutura espinélio normal, como a da Figura 6. No entanto, dependendo da escala de tamanho que se encontram as partículas, sua estrutura pode variar. Em escala manométrica, a ferrita de zinco adquire estrutura parcialmente invertida. Em relação ao seu comportamento magnético, a ferrita de zinco, em sua forma normal, apresenta comportamento antiferromagnético. Entretanto, na escala nanométrica, sua magnetização é diferente de zero, e aumenta conforme diminui o tamanho da partícula. Este efeito é resultado do aumento do grau de inversão na estrutura do material (MASUNGA et al., 2019).

2.6 MÉTODOS DE SÍNTESE

De acordo com Alsalka e colaboradores (2019), uma variedade de métodos tem sido empregada para obtenção de materiais baseados em ferro, como os óxidos $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 e diferentes ferritas, com distintas propriedades físico-químicas. Sabe-se que as propriedades fotocatalíticas são dependentes da morfologia, tamanho de partícula e área superficial, assim a rota sintética utilizada

desempenha grande influência na atividade fotocatalítica dos materiais. Neste contexto, recentemente diferentes morfologias em escala nanométrica têm apresentado melhor desempenho fotocatalítico. A seguir são descritos os principais métodos de síntese utilizados na literatura para obtenção destes materiais.

2.6.1 Método de coprecipitação

A coprecipitação é um método simples e de baixo custo para obtenção de nanomateriais, onde sais com íons precursores são precipitados em uma solução alcalina, sendo este um dos meios mais comuns para sintetizar Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, utilizando soluções de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na proporção molar de 1: 2 em meio alcalino. As nanopartículas sintetizadas por coprecipitação têm, como característica, baixo controle do tamanho e distribuição do tamanho das partículas (ALSALKA et al., 2019).

Lu; Salabas; Schüth (2007) ressaltam que o tamanho, forma e composição das nanopartículas magnéticas dependem muito do tipo de sais utilizados (por ex. cloretos, sulfatos, nitratos), a relação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, no caso de magnetita e maghemita, por exemplo, a temperatura e pH. Assim, por meio da coprecipitação, com condições de síntese fixas, a qualidade das nanopartículas é totalmente reprodutível.

2.6.2 Solvotermal

As reações no processo solvotermal baseado na utilização de solvente orgânico são realizadas em um sistema fechado em temperatura superior ao ponto de ebulição do solvente. Um surfactante também pode ser usado para evitar a aglomeração das partículas. As nanopartículas sintetizadas por estes métodos são caracterizados por seu bom controle de forma, boa cristalinidade e alta dispersão com uma estreita distribuição de tamanho (ALSALKA et al., 2019).

2.6.3 Método Hidrotermal

É um processo específico solvotérmico onde a água é empregada como meio de dispersão ao invés de solvente orgânico para melhorar a dissolução dos precursores. As nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotérmico apresentam

bom controle da morfologia, alto grau de cristalinidade, alta dispersão com uma distribuição de tamanho muito estreita (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007).

Segundo Stojanovic; Dzunuzovic e Ilic (2018), a síntese hidrotermal é um método simples em que, em um procedimento típico, os reagentes são misturados sob agitação e a mistura homogênea resultante é transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida com teflon e selada para aquecimento em temperatura e tempo determinados.

2.6.4 Microemulsão

Uma microemulsão é uma dispersão isotrópica termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis (água/óleo), onde um ou ambos os líquidos são estabilizados por um filme interfacial de moléculas de surfactante (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007).

Neste sistema, a fase aquosa pode ser constituída de sais de metais precursores e/ou outros reagentes, e a fase oleosa pode ser uma mistura de diferentes hidrocarbonetos e olefinas. Neste tipo de síntese, o controle de tamanho e a dinâmica de formação de nanopartículas podem ser obtidas variando-se tamanho das gotículas, a concentração inicial de reagentes e natureza dos surfactantes (WU; ROY, 2015).

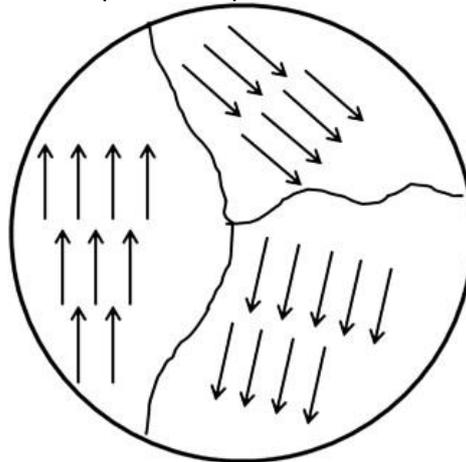
2.7 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

O momento magnético de um átomo surge em função de interações entre o momento de spin do elétron e o momento orbital, sendo a contribuição do momento de spin o mais relevante (CALLISTER, 2002).

Para maior compreensão das propriedades magnéticas dos materiais, se faz necessário o conhecimento de alguns conceitos e termos usados para descrever a magnetização dos materiais. Dentre eles, destacam-se a magnetização induzida de um material representada por (M) sob a ação de campo magnético externo (H). As direções de magnetização dos domínios de partículas magnéticas são orientadas de acordo com a direção do campo magnético aplicado; quando os domínios se alinham de acordo com o campo, diz-se que se atingiu a saturação da magnetização (M_s).

Segundo Teja; Koh (2009), entende-se por domínios magnéticos regiões que possuem seu próprio vetor de magnetização, ou seja, sua orientação resultante de um alinhamento de momentos magnéticos dentro do domínio como mostra a Figura 8.

Figura 8 - Representação do alinhamento de momentos magnéticos formando domínios. A figura representa uma partícula esférica composta de cristais com diferentes orientações cristalográficas. Cada conjunto de cristais apresenta um momento magnético resultante do alinhamento dos spins de todos os átomos que os compõe.



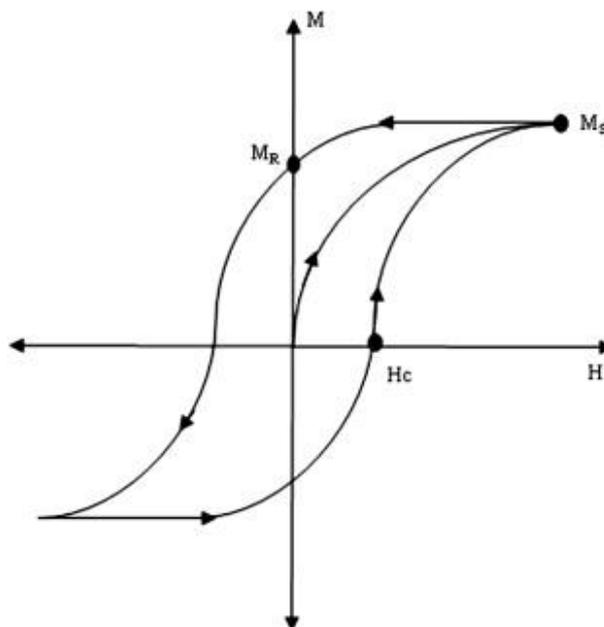
Fonte: TEJA; KOH, 2009.

Enquanto isso, a facilidade com que as partículas magnéticas se alinham é medida pela sua susceptibilidade magnética, que pode ser descrita como a razão entre M e H . Neste contexto, tem-se ainda a classificação em materiais duros e moles. Materiais magnéticos duros são aqueles que apresentam maior dificuldade para se tornarem magnetizados e desmagnetizados, necessitando de um campo de maior intensidade para tal efeito, consistindo nos ímãs permanentes, enquanto os materiais moles possuem maior facilidade para magnetização e desmagnetização. A intensidade do campo (H) necessária para desmagnetizar um material magnético para zero é definida como coercitividade (H_c), assim ímãs com alta coercitividade apresentam magnetização permanente (PANG et al., 2016).

Materiais magnéticos, mesmo após a retirada do campo aplicado (H), podem se manter magnetizados, com o alinhamento dos domínios resultando em uma magnetização residual, denominada remanescente (M_r) (CALLISTER, 2002; PANG et al., 2016).

Na prática, com a aplicação de um campo magnético (H) em um material magnético, obtém-se uma curva de magnetização como mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Representação da formação de histerese em materiais magnéticos. Onde, com aplicação de um campo magnético (H), o material sofre magnetização (M). Para desmagnetizar este material, seria necessário um campo de intensidade (H_c). Conforme o campo (H) aumenta, a magnetização cresce até atingir a saturação de magnetização (M_s), na qual todos os domínios estarão alinhados de acordo com o campo. No entanto, com a retirada do campo magnético (H), a magnetização não retorna a zero devido à magnetização remanescente (M_R), formando assim a histerese.



Fonte:(TEJA; KOH, 2009)

O magnetismo pode ser classificado de acordo com o comportamento de um material sob a aplicação de um campo magnético externo, em cinco tipos principais: diamagnetismo, antiferromagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e paramagnetismo. Diferentes formas de magnetismo possuem diferentes orientações dos momentos magnéticos (PANG et al., 2016).

Os materiais classificados como diamagnéticos são assim denominados devido à presença de subcamadas eletrônicas preenchidas, onde os elétrons estão emparelhados e cancelam seus efeitos, não formando momento magnético resultante. Todas as substâncias são diamagnéticas, podendo apresentar outras formas de comportamento magnético mais significativo visto que o diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo exibida apenas na presença de um campo magnético externo (CALLISTER, 2002; NISTICÒ, 2017).

Vale ressaltar que, segundo Nisticò (2017), toda matéria é magnética. A única diferença é que, em alguns casos, a interação entre os momentos magnéticos é muito forte, fornecendo assim uma resposta magnética macroscópica. No entanto, na maioria dos materiais, essa interação está faltando ou é muito baixa, resultando

em uma resposta magnética muito fraca. Se um material diamagnético é exposto a um campo magnético, tende a ser repelido pelo campo.

Segundo Martinez-Boubeta; Simeonidis (2019), em materiais paramagnéticos, tem-se a presença de elétrons desemparelhados (orbitais parcialmente preenchidos), assim ocorre a formação de um momento magnético de spin quando aplicado um campo externo. No entanto, como o diamagnetismo, o paramagnetismo é um fenômeno muito fraco.

Em relação aos materiais que apresentam comportamento ferromagnético, estes possuem um campo magnético interno de até mil vezes superior em relação a materiais diamagnéticos e paramagnéticos, e possuem magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie. Esse comportamento é encontrado em elementos como ferro, níquel, cobalto, manganês e alguns lantanídeos. No caso dos materiais antiferromagnéticos, os domínios magnéticos vão estar alinhados na mesma direção, mas em sentido contrário, desta forma o momento magnético total será nulo (NISTICÒ, 2017).

Enquanto isso, derivados de óxido de Fe (III), conhecidos como ferritas, apresentam magnetização espontânea à temperatura ambiente exibindo um comportamento ferrimagnético. Assim como os materiais ferromagnéticos, os ferrimagnéticos têm formação de histerese e magnetização espontânea (PANG et al., 2016).

Desta forma a propriedade magnética das ferritas e óxidos de ferro, pode ser amplamente explorada para separação eficiente destes catalisadores quando empregados em processos oxidativos avançados.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção e caracterização de materiais baseados em ferro, visando avaliar a sua atividade fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Obter diferentes óxidos de ferro e ferritas magnéticas por duas técnicas de síntese;
- ✓ Caracterizar os materiais obtidos por diferentes técnicas como difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo, reflectância difusa na região do UV-Vis, isothermas de fisissorção de nitrogênio, espectroscopia molecular na região do UV-Vis, espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda e potencial zeta;
- ✓ Investigar os mecanismos de degradação;
- ✓ Avaliar a possibilidade de reutilização dos materiais obtidos em novas degradações.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Synth, 98%), nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich 98%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC, 98%), nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Synth, 98%), nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, VETEC, 97%), sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Synth, 99%) etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, VETEC, 99%), dodecil sulfato de sódio (Synth, 98%), H_2SO_4 (REATEC, 98%), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Química Moderna, 35%), azul de metileno (Dinâmica, 97%), álcool isopropílico (REATEC, 99%), EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, VETEC 99%), benzoquinona ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, Dinâmica, 99%).

4.2 Síntese da maghemita por coprecipitação

Para a realização da síntese, utilizaram-se, como precursor, 0,02 mols de nitrato de ferro e 0,04 mols de sulfato de ferro amoniacal dissolvidos em 15 mL de água destilada. Para a precipitação do hidróxido de ferro, adicionou-se solução de hidróxido de sódio na concentração de $1,25 \text{ mol L}^{-1}$, ajustando-se o pH para 10. Em seguida, adicionaram-se 0,3 g de dodecilsulfato de sódio e manteve-se a solução sob agitação constante na temperatura de 40°C por 1 hora, com o auxílio de um agitador magnético (FISATOM, 762A).

A suspensão passou por filtração a vácuo com auxílio de um kitassato e funil de Buchner, utilizando um papel de filtro quantitativo com diâmetro de 15 cm (J. PROLAB) e poros de $14 \mu\text{m}$. Realizaram-se lavagens com porções de água para a retirada do excesso de NaOH e possíveis impurezas solúveis formadas, até a água de lavagem filtrada atingir o pH 7.

O precipitado obtido foi seco em estufa a 70°C por 6 horas. Em seguida, este foi calcinado por 3 horas a 400°C em um forno mufla marca EDG, modelo EDGCON 3P, taxa de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Após a calcinação, cominuiu-se o óxido obtido utilizando um almofariz e pistilo de ágata, posteriormente peneirou-se o material utilizando uma peneira de inox de 325 mesh (abertura de $45 \mu\text{m}$). Esta amostra foi denominada MGM-C.

4.3 Síntese da maghemita por hidrotermal

Para a síntese hidrotermal, utilizaram-se os mesmos precursores e concentrações utilizados na síntese por coprecipitação. Feito o ajuste do pH para 10 com solução de hidróxido de sódio, manteve-se a solução em agitação por 15 minutos para homogeneização. Em seguida, transferiu-se o hidróxido de ferro precipitado para uma autoclave de aço revestido de teflon. Colocou-se a autoclave em uma estufa na temperatura de 80 °C por 6 horas. Após esse período, realizou-se filtração a vácuo do material resultante fazendo sucessivas lavagens com porções de água destilada até ajuste do pH 7.

O precipitado obtido foi seco em estufa a 70 °C por 6 horas e, em seguida, calcinado nas mesmas condições empregadas na síntese por coprecipitação. Após a calcinação, cominuiu-se o óxido obtido utilizando um almofariz e pistilo de ágata, posteriormente peneirou-se o material utilizando uma peneira de inox 325 mesh. Esta amostra foi denominada MGM-H.

4.4 Síntese das ferritas por coprecipitação

Para a obtenção das ferritas, utilizaram-se nitratos dos sais precursores (nitrato de ferro, nitrato de cobalto, nitrato de zinco, nitrato de cobre e nitrato de níquel). Para a ferrita de cobalto pura, a proporção empregada ferro:cobalto foi de 2:1. Utilizando 0,02 mols de nitrato de ferro e 0,01 mols de nitrato de cobalto para a síntese. A mesma proporção foi empregada para a ferrita de zinco. Enquanto isso, para as ferritas co-dopadas (ferrita de cobalto e zinco, ferrita de cobalto e cobre, ferrita de zinco e níquel) foi empregada a proporção 1:1/2:1/2 de ferro e sais precursores, respectivamente. Os sais foram dissolvidos separadamente em 10 mL de água destilada e etileno glicol na proporção 1:1. Em seguida, adicionou-se solução de hidróxido de sódio na concentração de 1,25 mol L⁻¹ para o ajuste do pH 12. A solução permaneceu em agitação magnética por duas horas na temperatura de 70 °C.

Realizou-se filtração a vácuo do precipitado resultante com sucessivas lavagens com água destilada, até atingir pH 7. A secagem do material obtido ocorreu em estufa na temperatura de 70 °C por 6 horas. Por fim, realizou-se a calcinação para obtenção dos óxidos na temperatura de 600 °C por duas horas, com taxa de

aquecimento de 10 °C/min. O produto foi cominuído utilizando um almofariz com pistilo de ágata. Peneirou-se o material em uma peneira de inox de 325 mesh. Os materiais obtidos por coprecipitação foram denominados: Ferri-Co-C, Ferri-Co/Cu-C, Ferri-Co/Zn-C, Ferri-Zn-C e Ferri-Zn/Ni-C.

4.5 Síntese das ferritas por hidrotermal

Utilizando as mesmas proporções de reagentes empregados na síntese por coprecipitação, fez-se a dissolução dos sais precursores em água destilada, ajustando o pH para 12 com solução de hidróxido de sódio na concentração de 1,25 mol L⁻¹. Em seguida, manteve-se a solução em agitação magnética por 15 minutos para homogeneização. Após adicionou-se o precipitado obtido em uma autoclave de aço revestido de teflon a qual foi submetida a aquecimento em uma estufa por 4 horas na temperatura de 130 °C.

O produto obtido passou por filtração à vácuo com sucessivas lavagens com porções de água destilada até atingir o pH 7 da solução. O precipitado foi seco em estufa por 6 horas na temperatura de 70 °C posteriormente calcinado a 600 °C por duas horas. Por fim, peneirou-se o pó obtido em uma peneira de aço inox de 325 mesh. Estas amostras foram denominadas: Ferri-Co-H, Ferri-Co/Cu-H, Ferri-Co/Zn-H, Ferri-Zn-H e Ferri-Zn/Ni-H.

Para identificação dos elementos constituintes de cada amostra sintetizada, realizou-se análise por WD-FRX. Inicialmente prepararam-se pastilhas prensadas de 10 mm de diâmetro de cada amostra a ser analisada. Para as análises de WD-FRX, utilizou-se um equipamento Rigatu ZSX Primus II, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ajustado no modo rápido semi-quantitativo, com varredura de elementos desde flúor até urânio, faixa esta capaz de identificar os elementos de interesse.

4.6 CARACTERIZAÇÕES

4.6.1 Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda

Para identificação dos elementos constituintes de cada amostra sintetizada, realizou-se análise por WD-FRX. Inicialmente prepararam-se pastilhas prensadas de 10 mm de diâmetro de cada amostra a ser analisada. Para as análises de WD-FRX, utilizou-se um equipamento Rigaku ZSX Primus II, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ajustado no modo rápido semi-quantitativo, com varredura de elementos desde flúor até urânio, faixa esta capaz de identificar os elementos de interesse.

4.6.2 Difractometria de raios X

Visando verificar e identificar a formação das fases cristalinas desejadas, foram realizadas análises de difratometria de raios X utilizando um difratômetro de raios X SHIMADZU XRD 6000, pertencente ao grupo de pesquisa GPMFE e alocado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). O equipamento estava configurado com fonte de radiação Cu K α ($\lambda=1,5406\text{\AA}$), em modo de varredura contínua no intervalo de 3° a 100° em 2 θ , operando com uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, velocidade de escaneamento de 2,0 °/min, com tempo por passo de 0,60 s. As fendas de divergência e espalhamento estavam configuradas em 1,0° e a fenda de recepção foi de 0,30 mm. Os dados resultantes das análises foram comparados com as fichas cristalográficas disponíveis no banco de dados Crystallography Open Database, utilizando a versão gratuita do software Match! (Crystal Impact).

4.6.3 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Vis

Para obter os espectros de reflectância dos materiais, utilizou-se um espectrofotômetro da marca Varian e modelo Cary 50 conc, empregando o barrelino modelo DRACO-30I. O equipamento foi configurado em modo reflectância com varredura de 300 a 800 nm. Utilizou-se o sulfato de bário como referência para as medidas.

4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo

As morfologias dos materiais sintetizados foram avaliadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (TESCAN, MIRA 3 LM) disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). As ampliações utilizadas foram de 2.000, 10.000, 35.000 e 70.000 vezes.

Para desaglomerar as amostras, foi utilizado um ultrassom de ponteira modelo VC 505 – Sonics & Materials INC, durante 1 minuto com frequência de 40 Hz com o pó disperso em álcool isopropílico. As amostras foram gotejadas em porta amostras de alumínio, secas e depois recobertas com ouro utilizando a técnica de *sputtering* (pulverização catódica), equipamento Shimadzu IC-50.

4.6.5 Isotermas de fisissorção de nitrogênio

Para estudo da área superficial específica e tamanho dos poros realizou análise por fisissorção de nitrogênio e tratamento dos dados obtidos pelo método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) e de Barrett, Joyner e Halenda (BJH). Para esta análise, utilizou-se o equipamento Quantachrome Instruments, modelo Novatouch 2 LX TM. Para a análise, a amostra foi submetida à uma etapa de limpeza da superfície onde foi aquecida a 150 °C por 3 horas sob vácuo. Após este processo inicial, a amostra foi analisada pela adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (N₂), estando a amostra em um banho térmico de nitrogênio líquido (77 K = -196 °C). O nitrogênio se encontra na temperatura de ebulição (77 K), ou seja, no equilíbrio entre líquido/gás.

4.6.6 Potencial Zeta

Para análise da carga superficial das partículas de óxidos sintetizados, realizaram-se análises de potencial Zeta. As medidas do PZ das amostras foram realizadas em equipamento da marca Malvern Zetasizer modelo nanoZS90 com células capilares, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

O preparo das amostras consistiu na adição de 0,1 g de cada material em 20 mL de solução aquosa de dodecil sulfato de sódio (0,1%), em seguida colocou-se a amostra em banho de ultrassom, por 1 hora para dispersão das partículas.

Após a dispersão, retiraram-se 5 gotas desta solução e adicionaram-se em diferentes soluções de 20 mL de cloreto de sódio $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, com pH ajustado em 3, 7 e 9. O ajuste do pH foi feito com ácido clorídrico e hidróxido de sódio na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

4.6.7 Espectroscopia Molecular na região do UV-Vis

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais obtidos, realizaram-se ensaios de degradação com o corante azul de metileno, um corante do grupo químico antraquinona bastante empregado industrialmente.

Para avaliar e quantificar a descoloração do corante em solução, utilizou-se do monitoramento espectrofotométrico com espectrofotômetro da marca Varian e modelo Cary 50 conc, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). O equipamento foi ajustado em modo absorvância com varredura na região de 200-800 nm, utilizando cubetas de quartzo e água como referência para a análise.

4.6.8 Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Preparou-se uma solução contendo 0,1 g de cada amostra em 10 ml álcool etílico. Para avaliar o efeito de recombinação nos semicondutores, obtiveram-se espectros de fluorescência utilizando um Fluorímetro da marca Varian modelo Cary Eclipse. O comprimento de onda utilizado para a excitação foi de 372 nm.

4.7 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Realizaram-se ensaios de adsorção para melhor compreensão do mecanismo de remoção do corante. Os ensaios de adsorção foram realizados sob as mesmas condições utilizadas nos ensaios de degradação, fazendo algumas adaptações para avaliar o fenômeno de adsorção. A solução de corante ficou sob agitação constante com o auxílio de um agitador magnético no escuro por até 180

minutos, não realizando a adição de peróxido de hidrogênio. Alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo até completar o tempo estabelecido.

4.8 FOTÓLISE + H₂O₂

Para este ensaio, adicionou-se, em um béquer contendo 200 mL de corante na concentração de 10 mg L⁻¹, solução de ácido sulfúrico para ajuste do pH 3, 10 µL de peróxido de hidrogênio (35 %) e manteve-se sob iluminação da lâmpada de LED de 14 W por 180 minutos. Alíquotas de 3 mL foram retiradas nos tempos de 15, 45, 75, 90, 105, 120 e 180 minutos.

4.9 DETERMINAÇÃO DO PERÓXIDO RESIDUAL

Adicionar a concentração adequada de peróxido é de suma importância na reação Fenton, assim, por meio da padronização do peróxido de hidrogênio com permanganato de potássio (0,03 mol L⁻¹), seguida da determinação do peróxido residual por meio de análise espectrofotométrica, determinou-se a concentração ideal de peróxido a ser adicionada para a reação de degradação. Neste procedimento baseado na metodologia de Oliveira et al. (2001), o peróxido de hidrogênio reage com vanadato de amônio, levando à formação do cátion peroxovanádio, que absorve fortemente radiação em 446 nm. Foram elaboradas curvas analíticas com peróxido de hidrogênio padrão, na faixa de 10 a 100 mg L⁻¹.

4.10 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

Para os ensaios de degradação, prepararam-se soluções de corante na concentração de 10 mg L⁻¹. Em um béquer de 250 mL, adicionaram-se 200 mL de solução de corante, 0,5 g do catalisador e realizaram-se os testes de fotodegradação em pH 3 sob agitação magnética constante. Ajustou-se o pH com solução de ácido sulfúrico. Os experimentos foram realizados em um reator fechado equipado com uma lâmpada de LED de 14 W conforme a Figura 10.

Por meio do espectro de emissão mostrado no Apêndice A, confirma-se que a lâmpada utilizada só emite radiação na região do ultra-violeta / visível, com maior emissão na faixa de comprimento de onda entre 450-460 nm.

Figura 10 - Reator utilizado para os ensaios da degradação foto-Fenton.



Fonte: A autora.

Foram retiradas alíquotas de 3 mL para análise espectrofotométrica nos tempos de 15, 45, 75, 90, 105, 120 minutos para amostras obtidas por coprecipitação e até 180 minutos para as amostras obtidas por hidrotermal.

4.11 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO COM CAPTURADORES DE RADICAIS

Radicais hidroxila, superóxido e buracos, responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas durante o processo fotocatalítico, podem ser inibidos utilizando compostos que capturam esses radicais. Tais reagentes são álcool isopropílico (OH^\bullet), benzoquinona ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e EDTA dissódico (h^+). Assim, realizaram-se ensaios fotocatalíticos, adicionando-se 1 mmol de cada composto sob as mesmas condições operacionais, seguido de monitoramento espectrofotométrico, para quantificar a contribuição dos diferentes radicais no processo de degradação.

4.12 LIXIVIAÇÃO DE ÍONS FERRO EM SOLUÇÃO

A liberação de íons ferro em solução foi investigada por espectrofotometria na região do UV-Vis, utilizando o método de complexação do ferro (II) com o fenantrolina. Antes da formação do complexo, a solução que passou pelo processo

de fotodegradação foi tratada com um excesso de hidroquinona para reduzir todo ferro (III) a ferro (II), e assim obter a concentração de ferro total na amostra.

4.13 REUTILIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para estudo do potencial de separação e reuso dos materiais sintetizados, após o processo de degradação, o catalisador foi separado com o auxílio de um ímã. As ferritas passaram por filtração e lavagem com porções de água destilada. Em seguida, as amostras foram secas em estufa por duas horas. Cada material foi reutilizado em quatro ciclos de degradação, sob as mesmas condições

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS XPOR DISPERSÃO EM COMPRIMENTO DE ONDA

Para determinar a composição e pureza dos materiais obtidos, realizou-se análise de Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-FRX). Os resultados estão expressos nas Tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1 - Resultados de WD-FRX para as amostras de maghemita sintetizadas.

Elemento	Massa (%)	
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-c}$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}$
Oxigênio	37,65	36,46
Ferro	62,34	63,53
	$\cong 100$	$\cong 100$

Fonte: A autora.

Tabela 2 - Resultados de WD-FRX para as ferritas sintetizadas por coprecipitação.

Elemento	Massa (%)				
	CoFe_2O_4	$\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	ZnFe_2O_4	$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
O	32,07	29,61	31,39	31,45	42,99
Fe	44,85	45,70	45,23	45,00	38,46
Zn	0,00	0,00	11,83	23,55	9,21
Co	23,09	11,88	11,46	0,00	0,00
Cu	0,00	12,81	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	9,26
	$\cong 100$	$\cong 100$	$\cong 100$	$\cong 100$	$\cong 100$

Fonte: A autora

Tabela 3 - Resultados de WD-FRX para as amostras de ferritas obtidas por rota hidrotermal.

Elemento	Massa (%)				
	CoFe_2O_4	$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	ZnFe_2O_4	$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
O	32,00	29,59	31,17	32,07	31,52
Fe	44,70	45,67	44,66	44,3	45,48
Zn	0,00	0,00	12,26	23,40	11,68
Co	23,29	11,86	11,85	0,00	0,00
Cu	0,00	12,80	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	11,26
	$\cong 100$	$\cong 100$	$\cong 100$	$\cong 100$	$\cong 100$

Fonte: A autora

Por meio da análise de WD-FRX, identificou-se a presença de ferro e oxigênio para as amostras de maghemita. Enquanto as amostras de ferritas são constituídas de ferro, oxigênio, zinco, cobalto, cobre e níquel de acordo com o tipo de íon dopante em cada material, confirmando a obtenção da composição de interesse. Para todos os materiais, foi verificada ainda uma pequena concentração de carbono em torno de 3 % e sódio cerca de 1 % devido à adição do etileno glicol e hidróxido de sódio durante a síntese.

Por WD-FRX, pode-se ainda estimar a fórmula molecular das fases presentes de acordo com a porcentagem de cada elemento constituinte, e assim verificar se existe algum elemento em excesso, evidenciando a presença de fases secundárias. Para as amostras de ferritas, de acordo com a porcentagem de cada elemento, é possível a obtenção do material de interesse (CoFe_2O_4 , $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ZnFe_2O_4 e $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), com um excesso de oxigênio a ser desconsiderado por não se tratar de uma análise configurada em modo quantitativo.

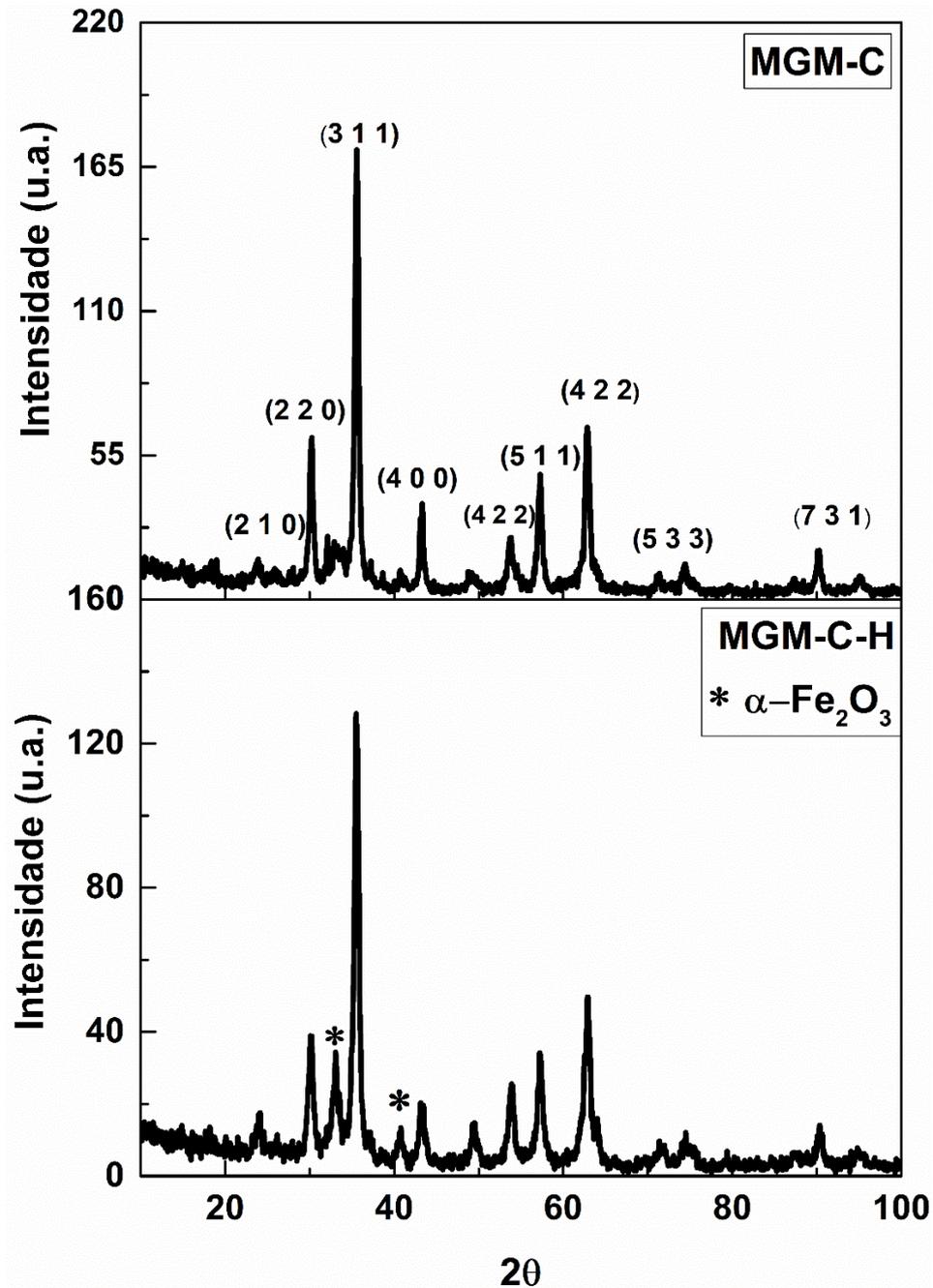
A fórmula molecular estimada para as amostras MGM-C e MGM-H também possibilitam a obtenção do óxido de ferro desejado.

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Pelas análises de DRX, pode-se verificar que houve formação da fase de óxido de ferro desejada, de acordo com a ficha PDF 39-1346, conforme os

difratogramas apresentados na Figura 11. Para maior compreensão e interpretação dos resultados, os materiais foram divididos em três grupos: o grupo da maghemita, ferritas de cobalto e ferrita de zinco

Figura 11 - Difratogramas para as amostras de maghemita (MGM-C e MGM-H).

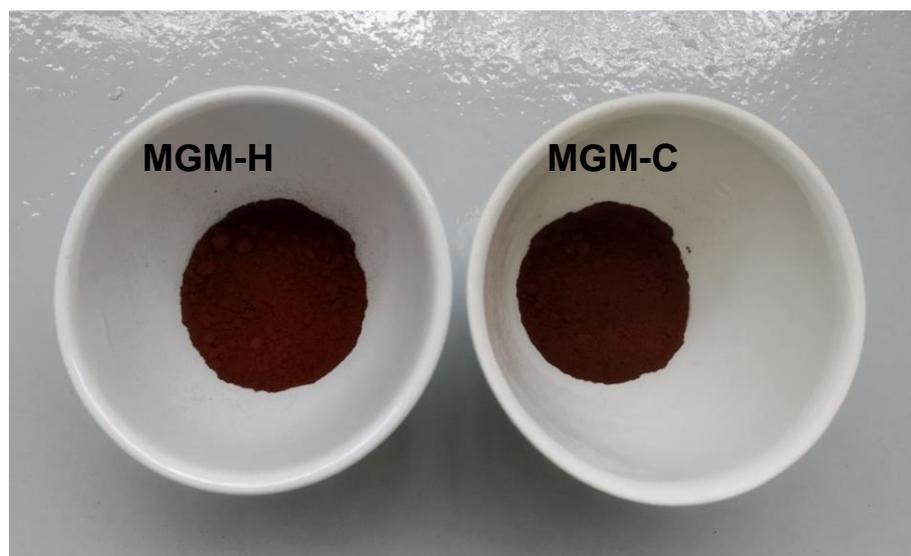


Fonte: A autora.

Como a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) possuem estruturas cristalográficas muito semelhantes do tipo espinélio, pelo difratograma não é

possível diferenciá-las. No entanto, sabe-se que a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é um sólido que apresenta coloração marrom e a Fe_3O_4 apresenta coloração preta. Assim, pela coloração marrom obtida para as amostras, conforme verifica-se na Figura 12, há indícios de que a espécie predominante seja a maghemita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). As amostras obtidas estão apresentadas na Figura 12.

Figura 12 - Maghemita sintetizada por coprecipitação e hidrotermal.



Fonte: A autora.

Picos referentes à fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) também foram observados no difratograma como fase secundária na amostra obtida por rota hidrotermal. Como a maghemita é uma fase intermediária da hematita, na temperatura de tratamento térmico, converte-se facilmente a maghemita a hematita. De acordo com alguns estudos da literatura, essa transição de fase pode ter início na faixa de 300 a 500°C, variando de acordo com o tipo de síntese empregada, que influencia na cristalização da amostra, tamanho de cristalito e outros (HAI et al., 2011; KOZLOVSKIY et al., 2019).

Kozlovskiy et al. (2019), em seu estudo, avaliaram a transformação estrutural de nanopartículas de magnetita obtidas por coprecipitação após tratamento térmico, e verificaram que na temperatura de 100°C foi obtida a fase magnetita, entre 200 °C e 400 °C, a fase maghemita e a 500°C a fase hematita.

Os difratogramas para as amostras de ferrita estão ilustrados nas Figuras 13 e 14.

Para as amostras de ferritas, foi possível identificar a substituição de cobalto na estrutura pelo deslocamento dos picos da ferrita de zinco e de cobalto, devido a mudanças no parâmetro de rede. Onde os planos indexados (2 2 0) (3 3 1) (4 0 0) (4 2 2) (5 1 1) (4 4 0) (5 3 3) (7 3 1), característicos da fase espinélio simples como fase única foram observados, conforme o difratograma ilustrado na Figura 13. Utilizando o programa UnitCellWin, obteve-se o parâmetro de rede das amostras sintetizadas. O parâmetro de rede para uma estrutura cúbica pode ser obtido por meio da fórmula a seguir. Os resultados para os parâmetros de rede cristalina estão apresentados na Tabela 4.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{k^2 h^2 l^2}{a^2} \quad (9)$$

Onde **a** é o parâmetro de rede, **dhkl** é o espaçamento interplanar e (h k l) são os índices de Miller.

Tabela 4 - Dados de parâmetro de rede obtidos para amostras de ferritas sintetizadas.

Composição	Parâmetro de rede (Å)
Ferri-Co-C	8,44
Ferri-Co-H	8,44
Ferri-Zn/Co-C	8,45
Ferri-Zn/Co-H	8,47
Ferri-Cu/Co-C	8,45
Ferri-Cu/Co-H	8,45
Ferri-Zn/Ni-C	8,50
Ferri-Zn/Ni-H	8,47
Ferri-Zn-C	8,52
Ferri-Zn-H	8,51

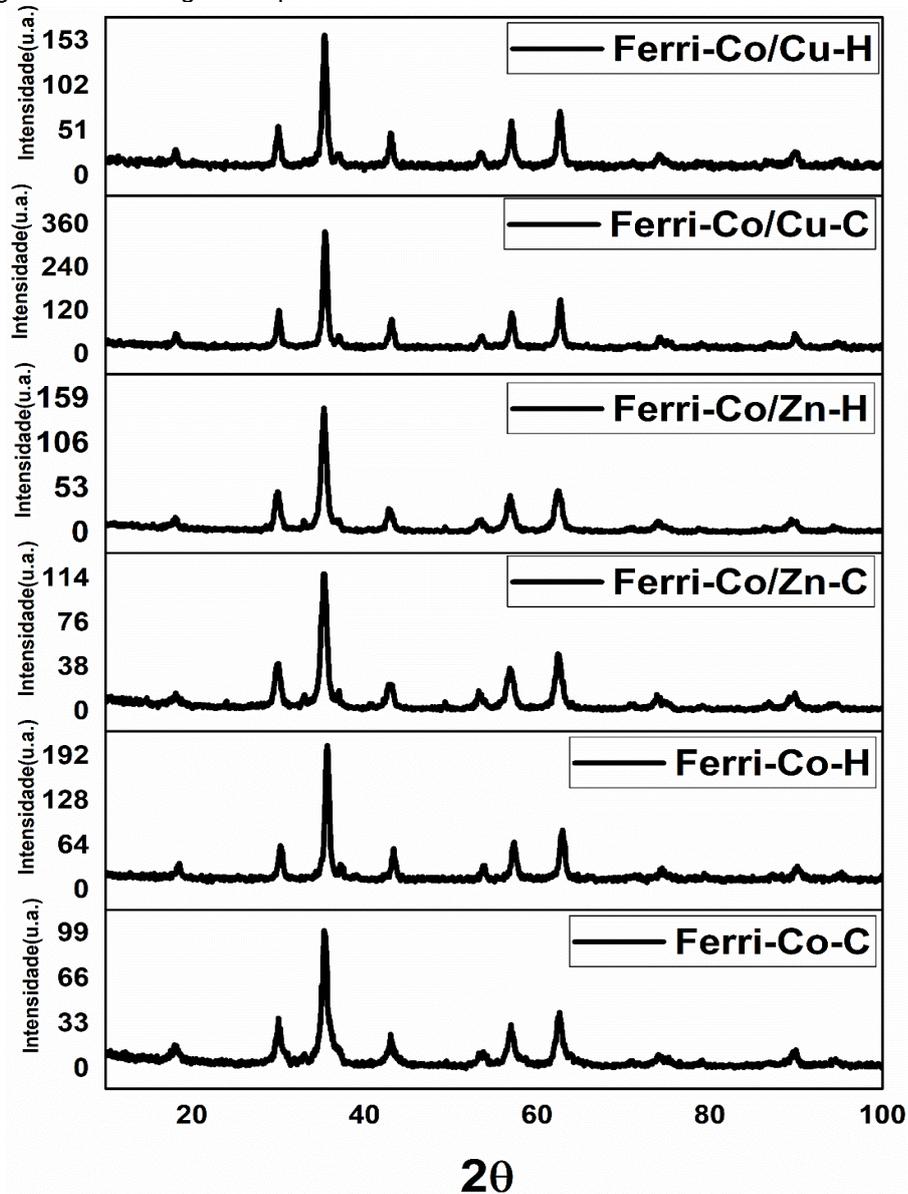
Fonte: A autora.

Note-se que a introdução de íons dopantes causa uma diminuição detectável no parâmetro de rede para a ferrita de zinco e aumento do parâmetro de rede para a ferrita de cobalto. O parâmetro de rede varia entre 8,44 até 8,47 nm para as ferritas de cobalto e de 8,51 a 8,50 nas ferritas de zinco (Tabela 4). Este fato pode ser atribuído à diferença no raio iônico entre os cátions de Co^{2+} (0,058 nm), Fe^{+3} (0,058

nm) Zn^{2+} (0,074nm), Ni^{2+} (0,069nm) e Cu^{2+} (0,073 nm), promovendo a expansão ou diminuição da célula unitária.

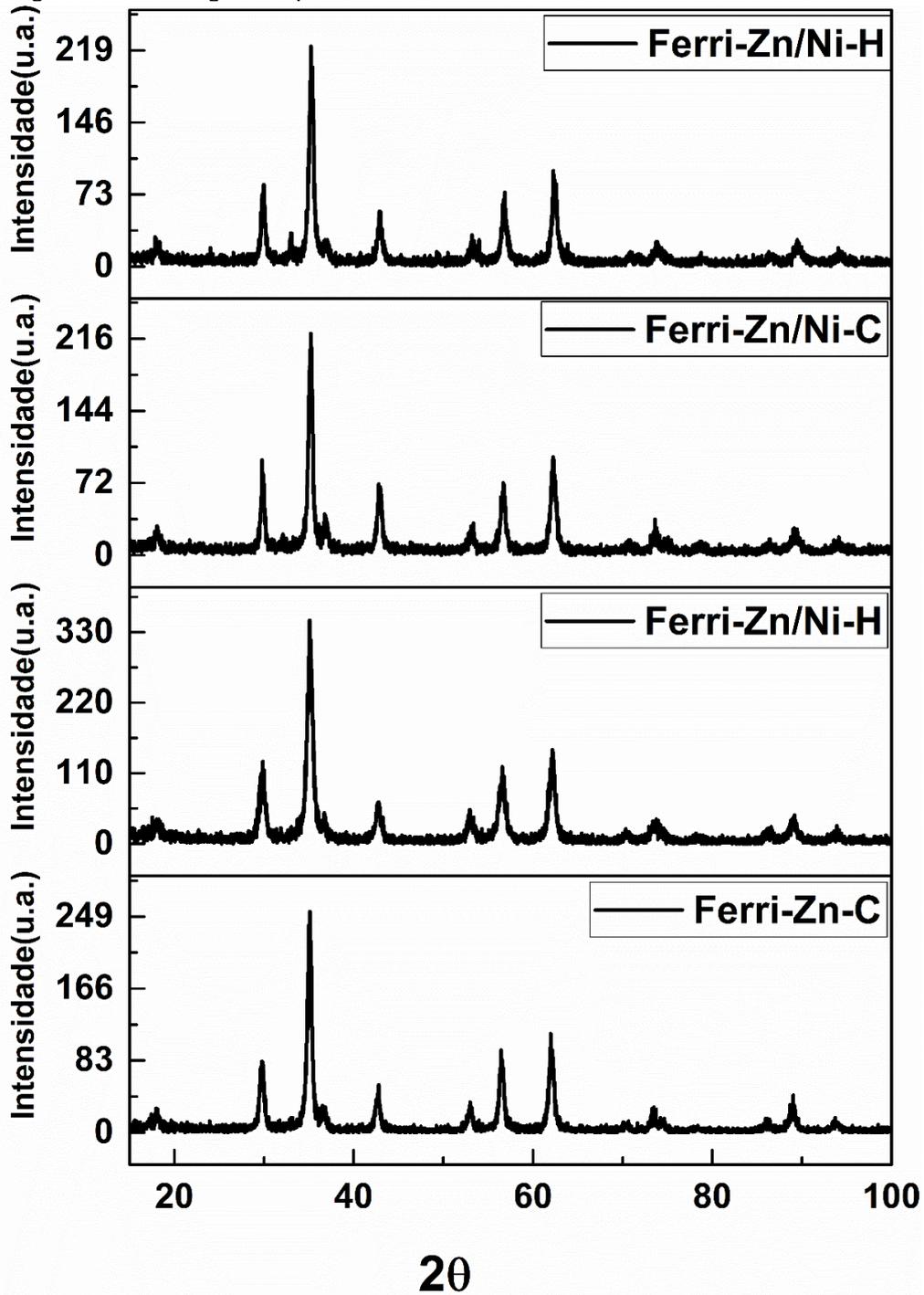
O mesmo efeito foi relatado em trabalhos como de Fan; Tong; Li (2012) para ferritas de cobalto e zinco, onde o parâmetro de rede das ferritas sintetizadas diminui conforme apresenta uma maior a proporção de íons cobalto na estrutura. Enquanto isso, Gaikwad e colaboradores (2019) verificaram a diminuição do parâmetro de rede na ferrita mista de níquel, cobre e cobalto, quanto maior a proporção de íons cobalto na estrutura.

Figura 13 -Difratogramas para as amostras de ferritas de cobalto.



Fonte: A autora.

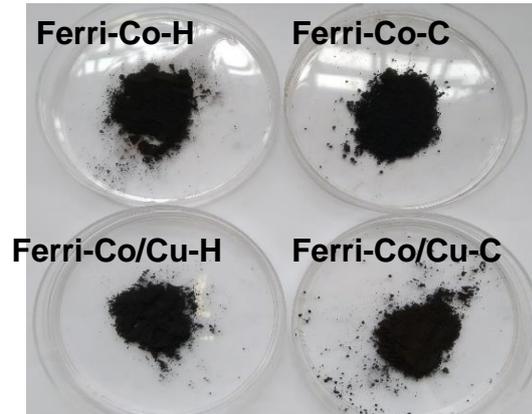
Figura 14 - Difractogramas para as amostras de ferritas de zinco.



Fonte: A autora.

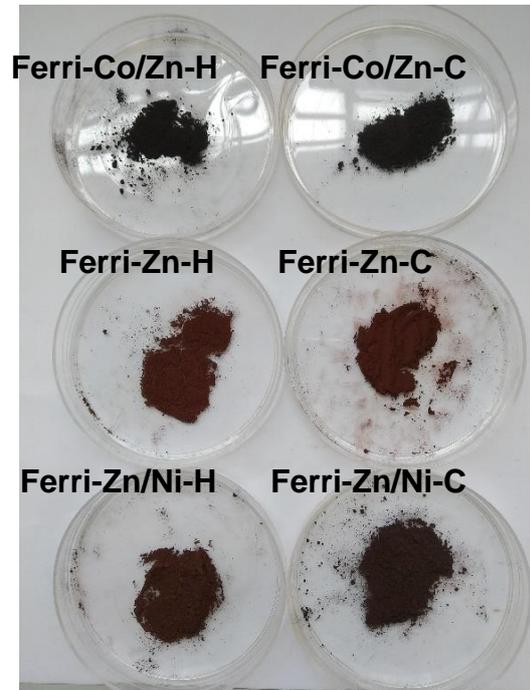
Quanto às características macroscópicas dos materiais, as ferritas de cobalto apresentaram pouca variação de cor ao se modificar o íon dopante. Enquanto para a ferrita de zinco e níquel a tonalidade variou bastante, conforme se observa nas imagens das Figuras 15 e 16.

Figura 15 - Ferritas de cobalto e ferritas de cobalto dopadas com cobre, sintetizadas por rotas de síntese diferentes.



Fonte: A autora.

Figura 16 - Ferritas de zinco dopadas com íons cobalto e níquel, obtidas por duas rotas de síntese.



Fonte: A autora.

O cálculo do tamanho de cristalito foi realizado baseado na largura dos picos utilizando a equação de Debye-Scherer.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (10)$$

Onde **D** expressa o tamanho do cristalito, **k** é uma constante cujo valor depende da forma da partícula (sendo igual a 0,9 para partículas esféricas), λ é o

comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$, valor referente à radiação característica principal emitida pelo cobre), θ é a metade do ângulo de difração ou ângulo de Bragg e β é a contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura à meia-altura do pico de difração correspondente, em radianos (FWHM). Consideraram-se os 5 picos de maior intensidade do difratograma para os cálculos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores obtidos para o tamanho de cristalito das diferentes amostras de maghemita e ferritas de cobalto.

Tamanho médio de cristalito (nm)						
Amostras	MGM-C	MGM-H	Ferri-Co-C	Ferri-Co-H	Ferri-Co/Cu-C	Ferri-Co/Cu-H
	10,50	12,00	7,72	7,93	13,24	13,85

Fonte: A autora

Tabela 6 - Valores obtidos para o tamanho de cristalito das diferentes amostras de ferritas de zinco.

Tamanho médio de cristalito (nm)						
Amostras	Ferri-Zn-C	Ferri-Zn-H	Ferri-Co/Zn-C	Ferri-Co/Zn-H	Ferri-Zn/Ni-C	Ferri-Zn/Ni-H
	12,34	12,69	9,47	9,70	12,42	12,90

Fonte: A autora

De acordo com a Tabela 5, verifica-se que os materiais sintetizados por rota hidrotermal apresentaram um maior tamanho de cristalito, comparados aos materiais obtidos por coprecipitação. Logo conclui-se que a maior cristalização conferida pelo método de síntese hidrotermal propicia crescimento das partículas.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS

O espectro de refletância difusa foi obtido para cada material sintetizado e o intervalo de energia (*gap*) entre bandas para transições diretas e indiretas para os materiais foi obtido utilizando a fórmula de Tauc. O *gap* E_g e o coeficiente de

absorção α do *gap* de banda direto e indireto estão relacionados com a fórmula de Tauc:

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^n \quad (11)$$

Onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente (eV), B é uma constante de proporcionalidade, E_g é o *gap* de banda de energia (eV) do material, e n é um expoente de valor conhecido dependendo do tipo de transição eletrônica.

Para calcular o valor de intervalo de banda direta e indireta, realizou-se a substituição de $n = 2$ e $n = 1/2$, respectivamente, conforme as fórmulas a seguir:

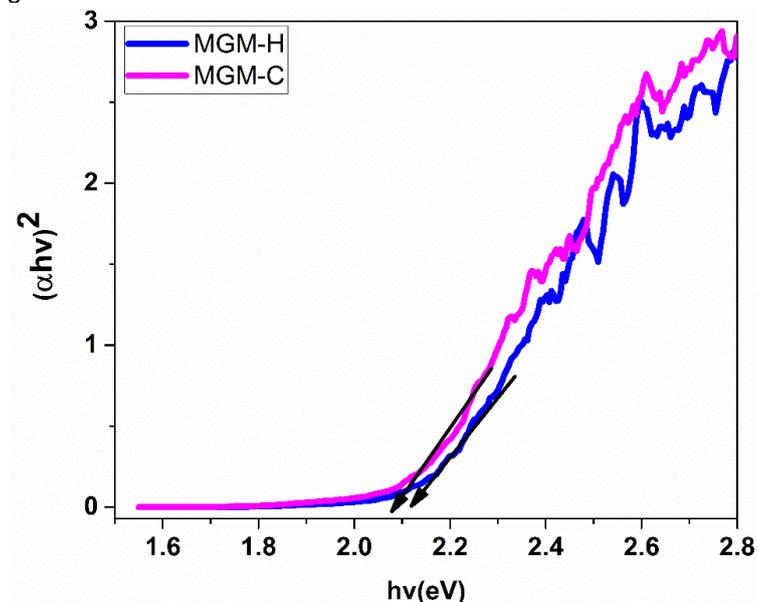
$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \quad (12)$$

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B (h\nu - E_g) \quad (13)$$

Para a investigação de transições diretas e indiretas e cálculo do *band gap*, plotaram-se gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ e $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ (eV) (DEOTALE; NANDEDKAR, 2016).

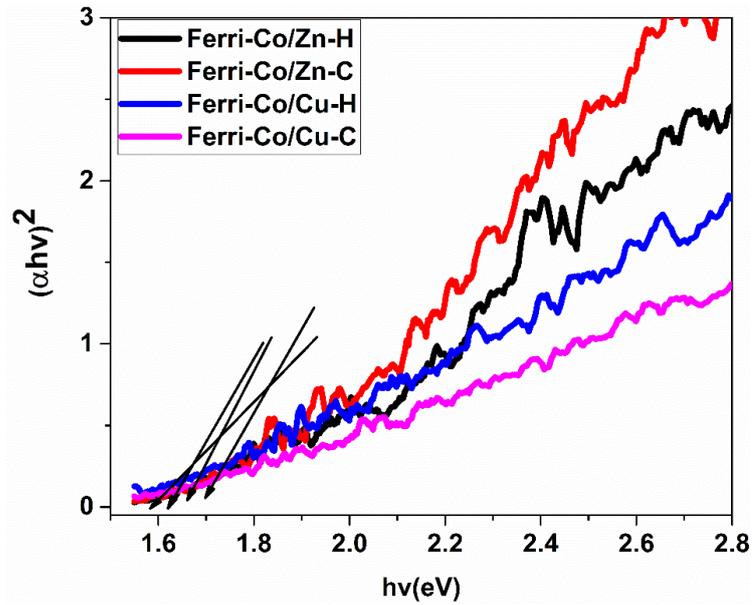
Nas Figuras 17-19, estão os gráficos de Tauc utilizados para determinar o *band gap* direto e na Tabela 6 estão os valores de *band gap* obtidos para as amostras.

Figura 17 - Gráfico de Tauc usado para determinar o valor de *band gap* direto calculado para as amostras de maghemita.



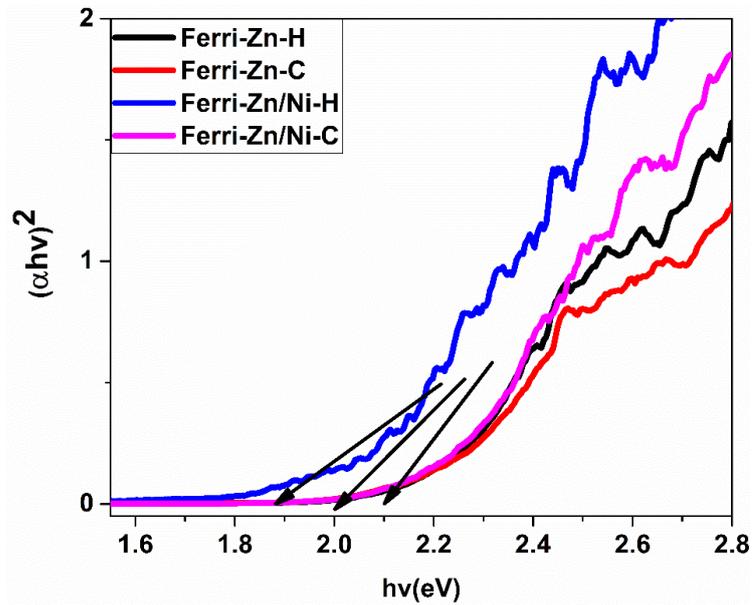
Fonte: A autora.

Figura 18 - Gráfico de Tauc usado para determinar o valor de *band gap* direto calculado para as amostras de ferrita de cobalto.



Fonte: A autora.

Figura 19 - Gráfico de Tauc usado para determinar o valor de *band gap* direto calculado para as amostras de ferrita de zinco.



Fonte: A autora.

Tabela 7 - Resultados de *band gap* obtidos por reflectância difusa para as amostras de maghemita e ferritas de cobalto.

<i>Band gap direto</i>						
$(\alpha h\nu)^2$	MAG-C	MAG-H	Ferri-Co-C	Ferri-Co-H	Ferri-Co/Cu-C	Ferri-Co/Cu-H
	2,09 eV	2,15 eV	1,54 eV	1,58 eV	1,58 eV	1,60 eV

Fonte: A autora

Tabela 8: Resultados de *band gap* obtidos por reflectância difusa para as amostras de ferrita de zinco.

<i>Band gap direto</i>						
$(\alpha h\nu)^2$	Ferri-Zn-C	Ferri-Zn-H	Ferri-Co/Zn-C	Ferri-Co/Zn-H	Ferri-Zn/Ni-C	Ferri-Zn/Ni-H
	2,1 eV	2,12 eV	1,70 eV	1,58 eV	2,05 eV	1,91 eV

Fonte: A autora

O conhecimento do *band gap* dos materiais obtidos é de extrema relevância para este trabalho, que tem por objetivo a utilização de radiação na região do espectro visível uma vez que o intervalo de bandas (*gap*) implica na quantidade de energia necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução, assim, quanto menor o intervalo de banda, radiação de maiores comprimentos de onda que abrangem a região do visível (400-700 nm) podem ser absorvidos.

No caso dos óxidos de ferro, há excitação dos elétrons de transição de O-2p (banda de valência) para o nível de Fe-3d (banda de condução), dando origem à absorbância na região visível. Todos os materiais exibiram ampla faixa de absorção de luz visível, propiciando a exploração como fotocatalisadores.

Sabe-se que as propriedades estruturais dos nanomateriais estão relacionadas ao método de síntese empregado, assim já é de se esperar diferenças nas propriedades ou morfologia dos materiais descritos neste trabalho.

Estudos mostram a relação entre tamanho de cristalito e alteração do *band gap* de nanopartículas de óxidos de ferro. De acordo com Tatarchuk et al. (2017), o valor do *gap* pode ser afetado por vários fatores, como o tamanho de cristalito, parâmetro estrutural e a presença de impurezas.

Em relação à dopagem, pode-se observar que o óxido de ferro puro (maghemita) apresentou um maior valor de energia de *gap*, com a inserção de dopantes (íons Zn, Co, Ni e Cu) a energia entre as bandas diminui para valores inferiores a 2 eV. Segundo Li et al. (2011), esta diferença entre o valor de *band gap* para as ferritas podem estar relacionado aos níveis adicionais de energia, *sub-band-gap* induzidos pela presença de defeitos de superfície e interface nas nanopartículas aglomeradas.

Para a ferrita de cobalto e zinco obtida pelo método de combustão, por Naik et al. (2019), o valor de *band gap* obtido foi de 1,67 eV, para uma maior proporção de cobalto na estrutura da ferrita. Este valor é semelhante ao obtido neste trabalho.

Vinoshia et al. (2018) sintetizaram ferritas de zinco e níquel pelo método de coprecipitação com um valor de *band gap* de 1,70 eV para a composição $\text{Ni}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Enquanto isso, Yadav e colaboradores (2018) obtiveram o *gap* de 1,9 eV para a ferrita de zinco sintetizada por coprecipitação.

Para a maghemita sintetizada, também encontramos valores de *band gap* semelhantes aos relatados na literatura. Mirza et al. (2015) obtiveram um *band gap* de 2,3 eV para a maghemita sintetizada por coprecipitação.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EFEITO DE CAMPO

Para verificar a morfologia das partículas, foram obtidas micrografias, ilustradas nas figuras 20-22. Imagens de MEV em outras magnificações podem ser encontradas no apêndice B.

Figura 20 - Micrografias das amostras MGM-H (a) e MGM-C (b) com magnificações de 10.000 e 70.000 vezes, respectivamente, e mapeamento elemental por EDS.

(continua)

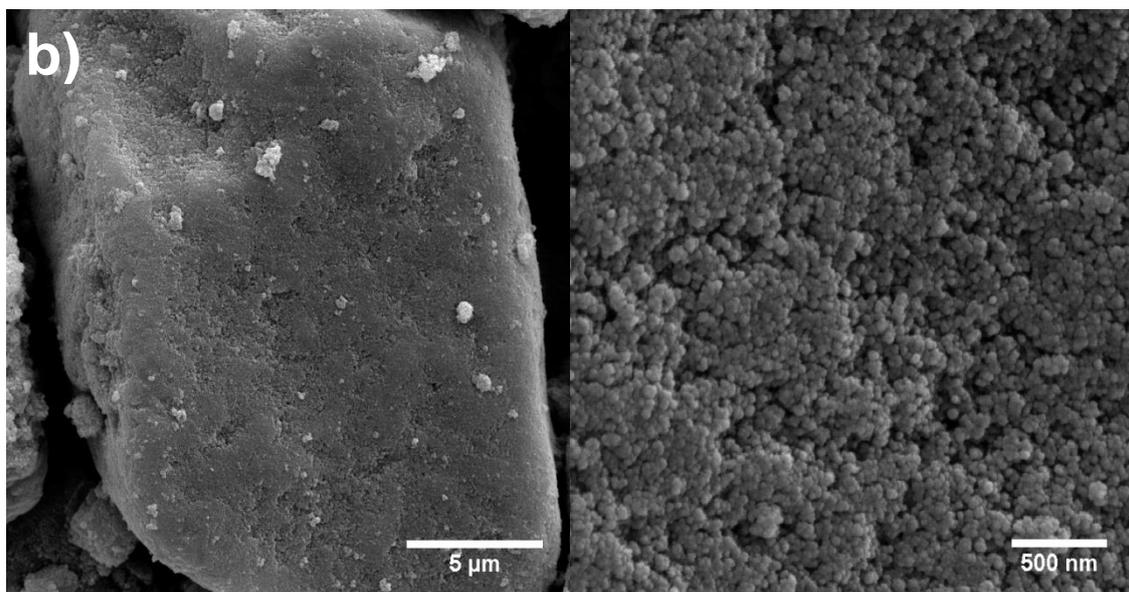
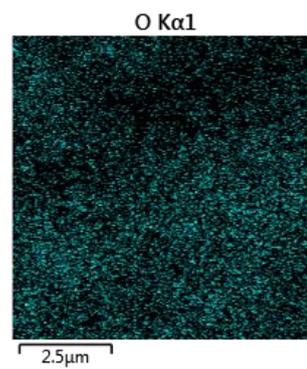
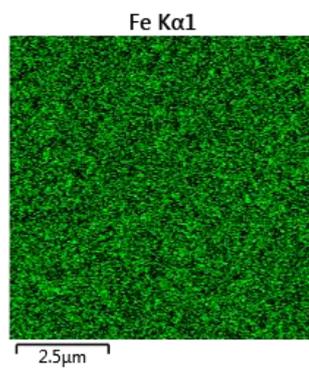
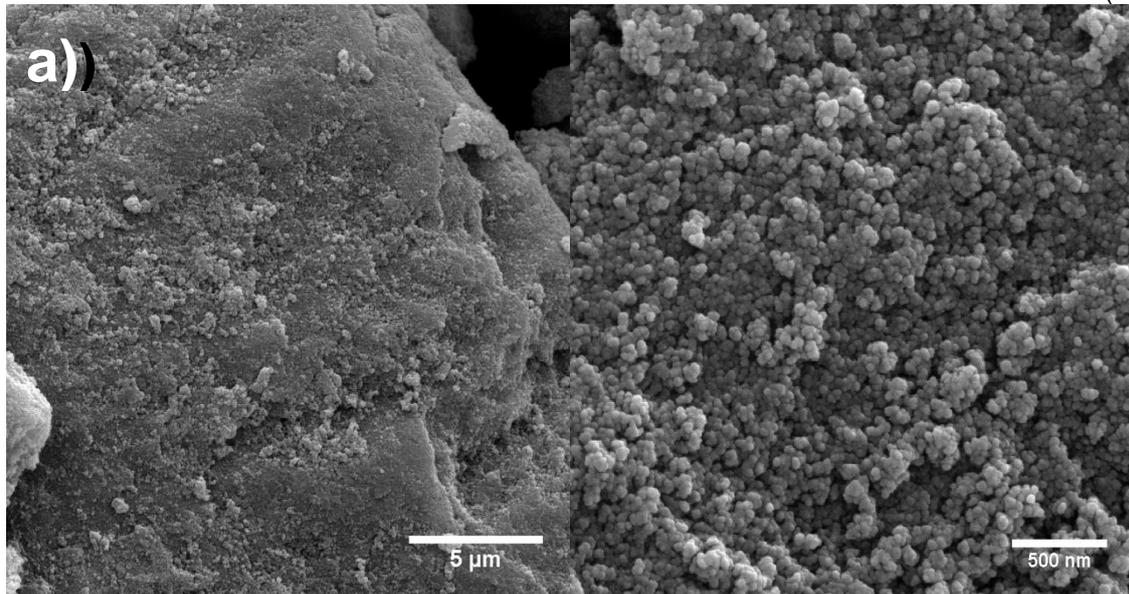
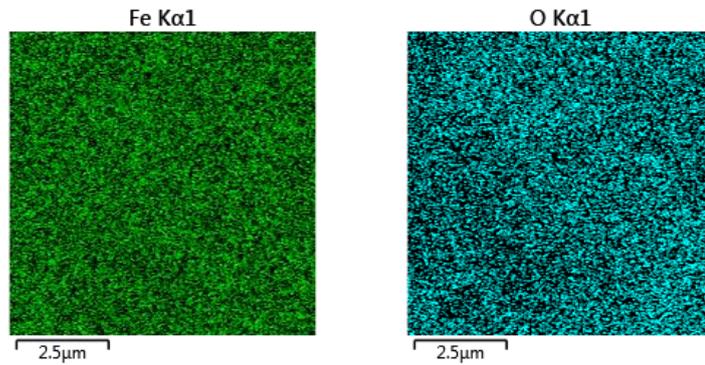


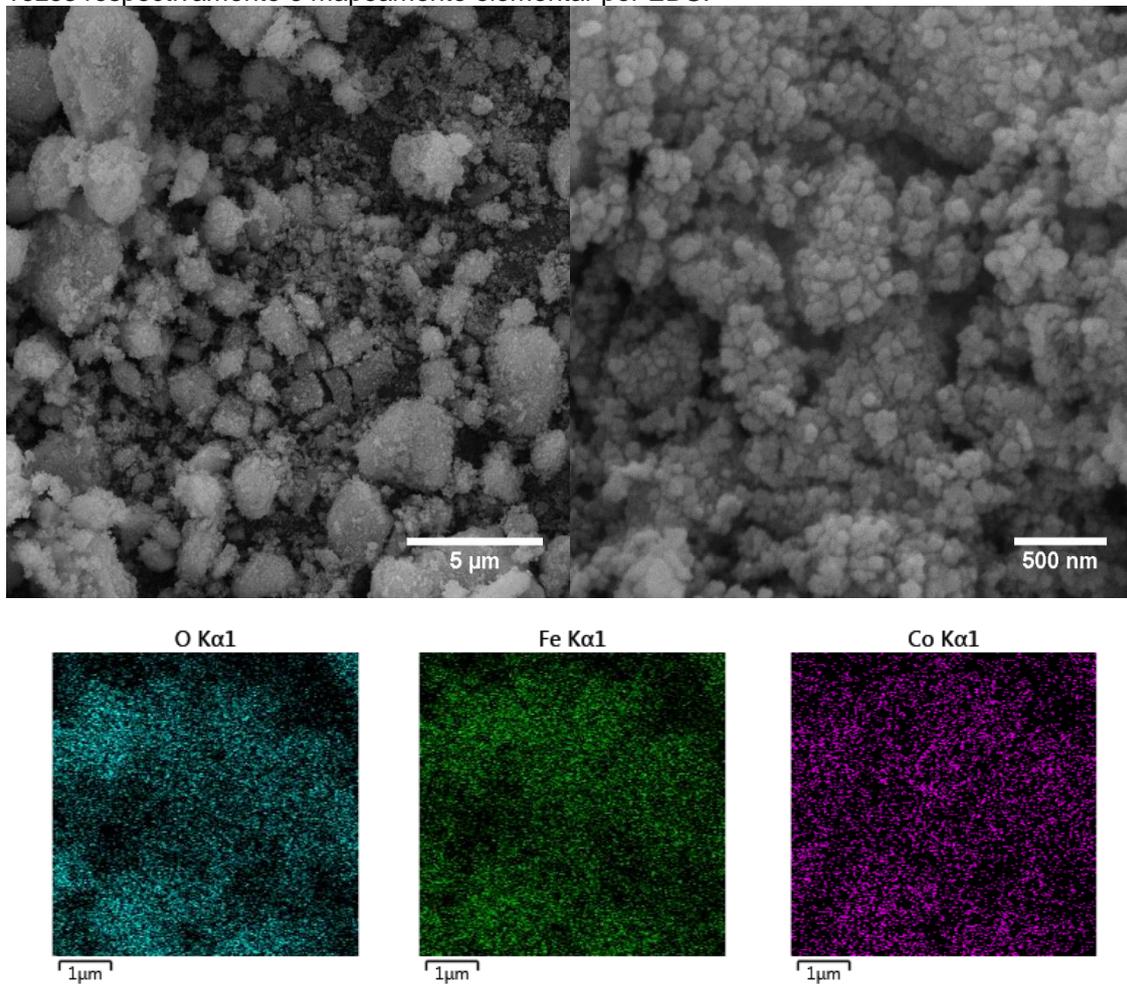
Figura 21 - Micrografias das amostras MGM-H (a) e MGM-C (b) com magnificações de 10.000 e 70.000 vezes, respectivamente, e mapeamento elemental por EDS.

(conclusão)



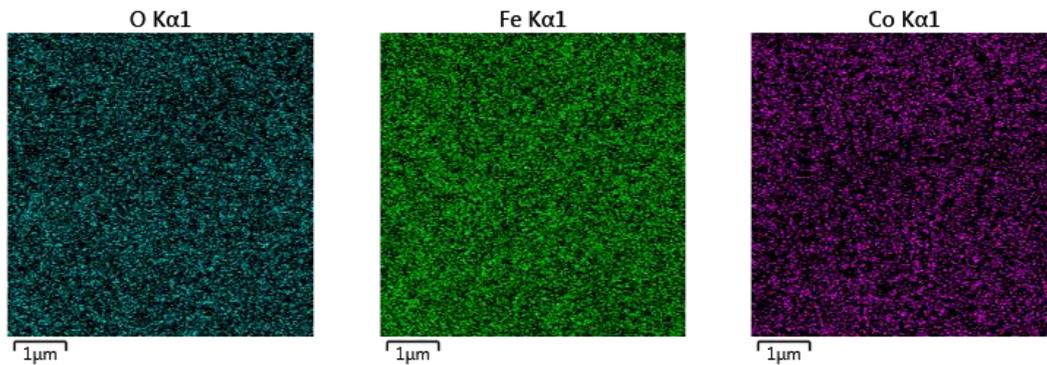
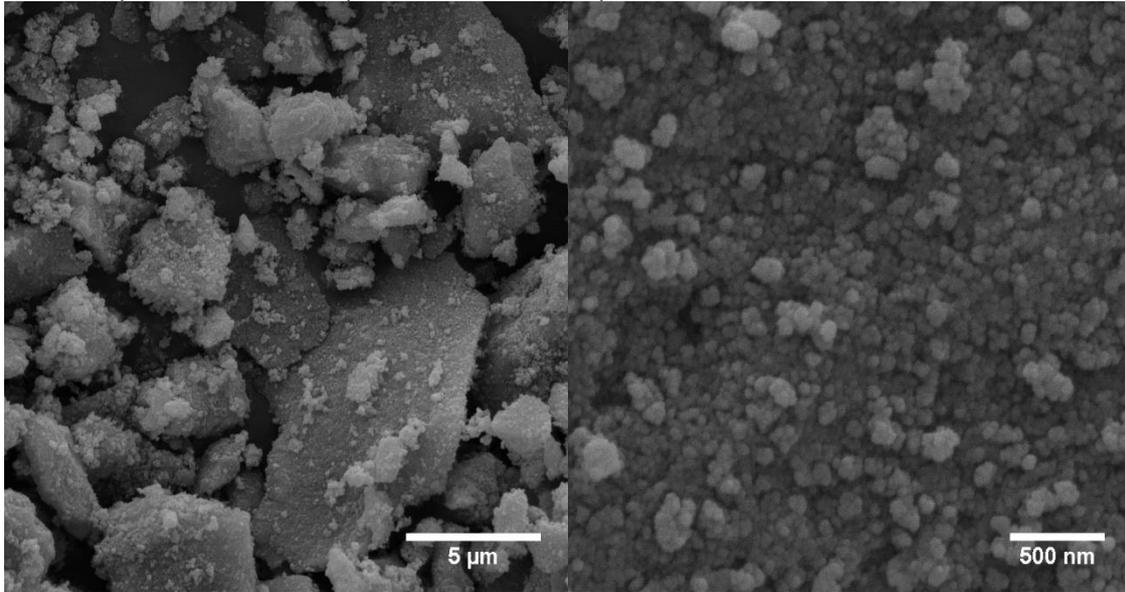
Fonte: A autora

Figura 22 - Micrografias da amostra Ferri-Co-C com magnificações de 10.000 e 70.000 vezes respectivamente e mapeamento elemental por EDS.



Fonte: A autora

Figura 23 - Micrografias da amostra Ferri-Co-H com magnificações de 10.000 e 70.000 vezes respectivamente e mapeamento elemental por EDS.



Fonte: A autora

Por meio das microscopias, nota-se que todas as amostras, apesar de passarem por sonificação para a dispersão das partículas antes da análise no MEV, ainda permaneceram aglomeradas. Os aglomerados se encontram na escala de micrômetros, enquanto partículas isoladas estão em tamanho nanométrico. Observa-se irregularidade no tamanho das partículas, devido à formação de aglomerados de tamanhos distintos. As partículas de todas as amostras apresentaram morfologia esférica.

Desta forma, como todos os materiais estão na escala nanométrica, devido à alta razão superfície/volume, característica de nanomateriais, as nanopartículas tendem a se aglomerar para minimizar a alta energia superficial. Além disso, como são materiais magnéticos, pode ainda ocorrer interação entre os dipolos magnéticos

ocasionando a aglomeração das mesmas. Em seu trabalho, Falakmet et al. (2017) relataram o mesmo comportamento para a ferrita magnética de zinco obtida em nanoescala.

Realizou-se ainda análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X acoplado ao MEV (EDS/MEV) para verificar a homogeneidade da distribuição dos elementos nos materiais obtidos. Em relação às amostras de MGM-C e MGM-H, observou-se somente a presença de oxigênio e ferro distribuídos de forma homogênea por toda a amostra. Para as amostras de ferritas, verificou-se a presença de ferro, oxigênio, zinco, cobre, níquel e cobalto distribuídos uniformemente, conforme verificado no mapeamento ilustrado junto às micrografias.

5.5 ISOTERMAS DE FISISSORÇÃO DE N₂

Se tratando de materiais com interesse em aplicações catalíticas, um maior conhecimento quanto a sua área superficial específica auxilia na compreensão de sua atividade. Assim, por meio da análise de fisissorção de nitrogênio e tratamento dos dados obtidos pelo modelo de BET e BJH obteve-se o valor da área superficial específica (m² g⁻¹), volume (cm³ g⁻¹) e tamanho dos poros (Å) de cada material, descritos na Tabela 9.

Tabela 9 - Dados obtidos por análise de fisissorção de nitrogênio.

(continua)

Material	Área superficial específica (BET) (m ² /g)	Volume dos poros (BJH)(cm ³ /g)	Tamanho dos poros (BJH) (nm)
MGM-C	66,63	0,27	12,71
MGM-H	76,62	0,21	12,64
Ferri-Co-C	40,22	0,18	12,86
Ferri-Co-H	101,89	0,21	3,32
Ferri-Zn/Co-C	58,29	0,19	7,80
Ferri-Zn/Co-H	42,96	0,20	12,74
Ferri-Ni/Zn-C	42,28	0,19	7,78
Ferri-Ni/Zn-H	40,82	0,20	7,78

Tabela 10 - Dados obtidos por análise de fisissorção de nitrogênio.

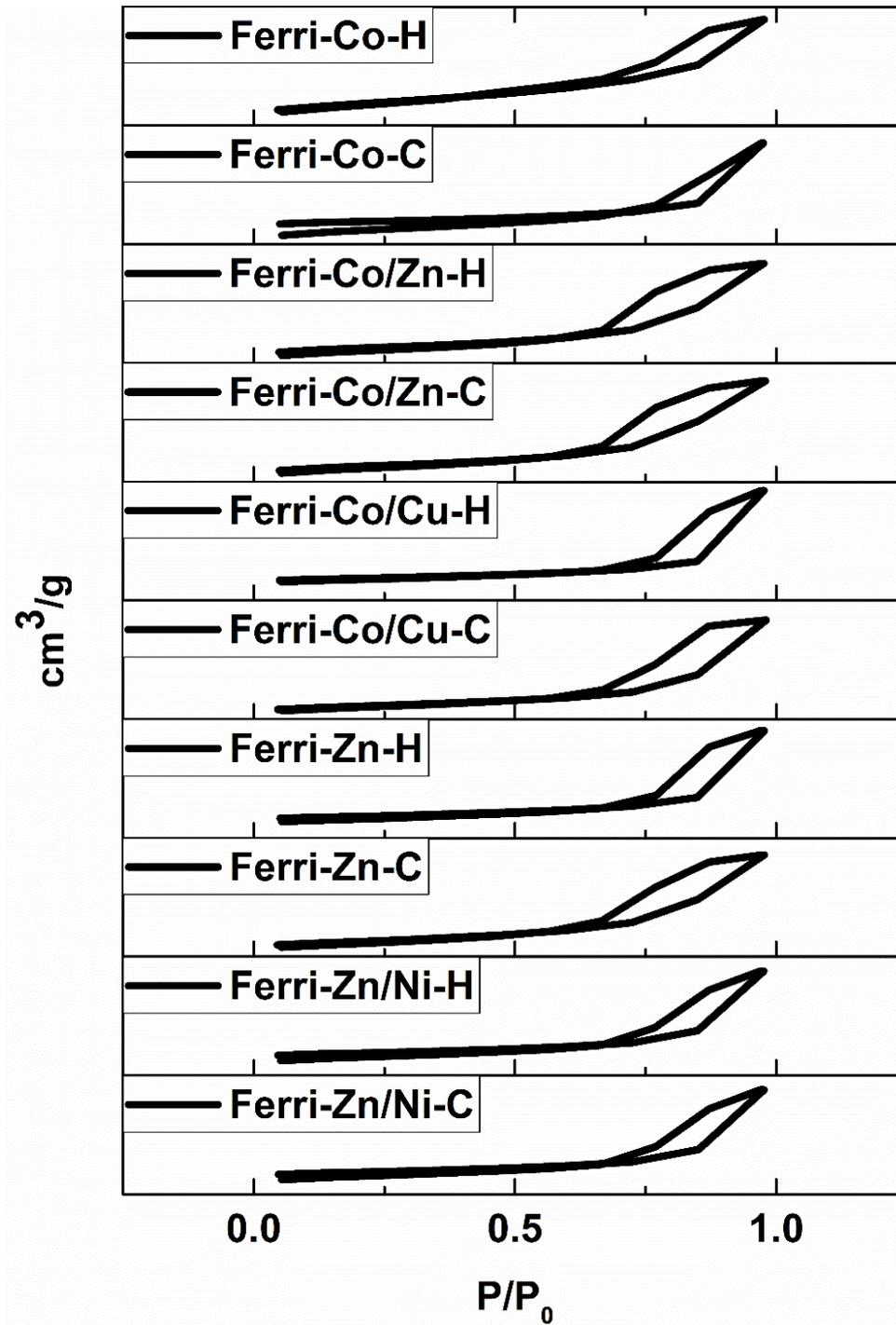
Material	Área superficial específica (BET) (m ² /g)	Volume dos poros (BJH)(cm ³ /g)	Tamanho dos poros (BJH) (nm)
Ferri-Cu/Co-C	36,74	0,13	7,78
Ferri-Cu/Co-H	29,59	0,15	12,80
Ferri-Zn-C	56,22	0,18	7,76
Ferri-Zn-H	33,34	0,17	12,88

Fonte: A autora

Todos os materiais apresentaram valores de área superficial relativamente altos, o que pode favorecer os processos de adsorção e degradação, apresentando valores próximos de área superficial para os materiais obtidos por coprecipitação e hidrotermal, exceto a ferrita de cobalto, para a qual se observou uma área superficial muito maior por rota hidrotermal. Esta diferença pode estar relacionada ao diferente tipo de poro obtido para cada amostra, conforme observa-se no formato distinto de histerese.

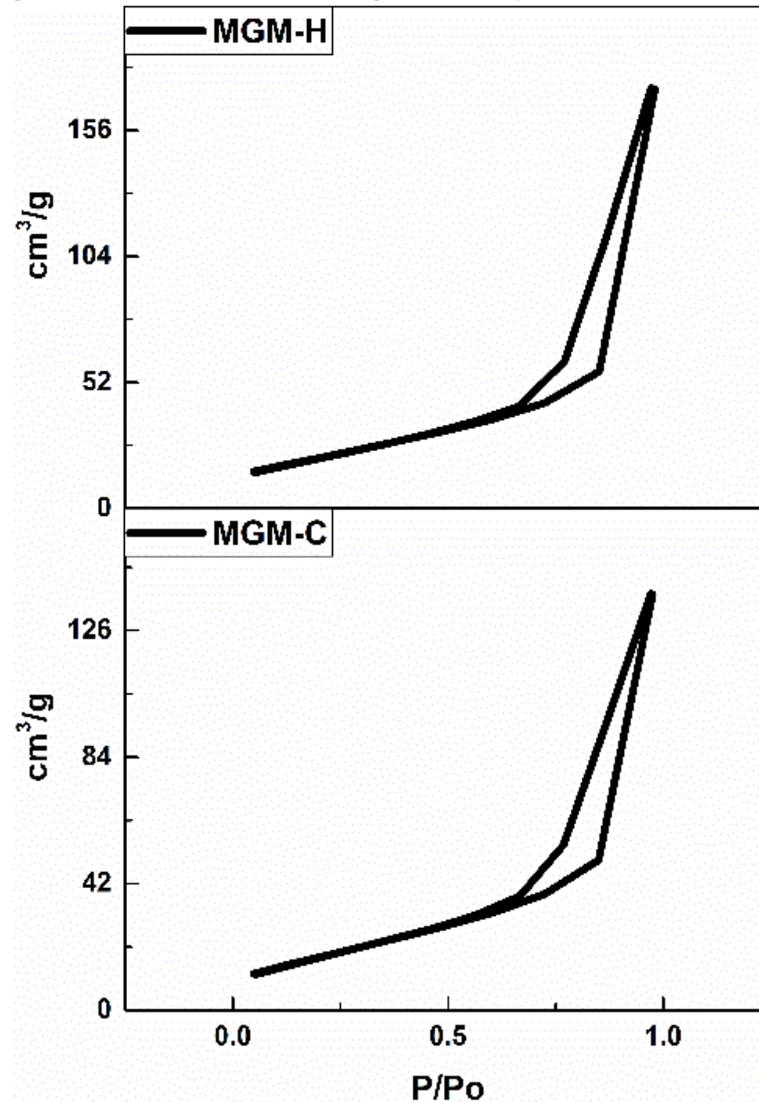
Para os diferentes materiais produzidos, observa-se a formação de uma isoterma do tipo V (IUPAC) apresentada nas Figuras 23 e 24, com histereses dos tipos H2 e H3 de acordo com a classificação da IUPAC, indicando que o tamanho e distribuição dos poros não estão bem definidos. Este tipo de isoterma é característica de materiais mesoporosos (poros com tamanho de 2 a 50 nm), onde a interação adsorvato e adsorvente é fraca, no entanto há o preenchimento dos poros.

Figura 24 - Isotermas de fisissorção obtidas para as amostras de ferritas.



Fonte: A autora.

Figura 25 - Isotermas de fisissorção obtidas para as amostras de maghemita.



Fonte: A autora.

Levando-se em consideração que a adsorção inicial favorece o processo de degradação pela maior aproximação do contaminante aos radicais, conforme relatam alguns trabalhos, como de Li et al. (2014) e Sun et al. (2016), uma alta área superficial pode afetar, de forma significativa, o processo de degradação visto que o processo fotocatalítico está intimamente relacionado com a adsorção de moléculas e reagentes na superfície do catalisador.

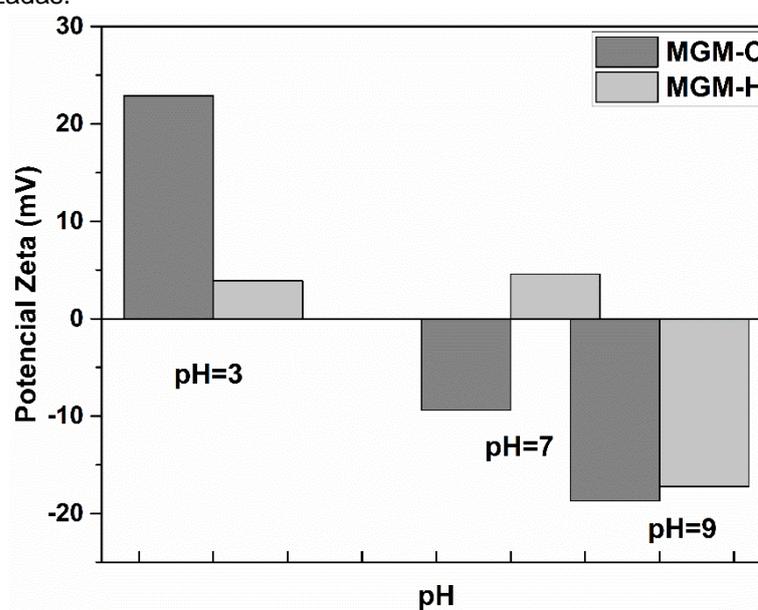
Além disso, catalisadores com altas razões superfície/volume são favoráveis à transferência de elétrons e os poros abertos para a superfície facilitam a degradação, assim como facilitam a absorção de luz (HAO et al., 2012). Enquanto isso, a presença de mesoporos é benéfica para o processo de adsorção, por

comportar melhor moléculas grandes como as de corantes (LI et al., 2014; MARTINEZ-BOUBETA; SIMEONIDIS, 2019; WANG; LIU; SUN, 2012).

5.6 POTENCIAL ZETA

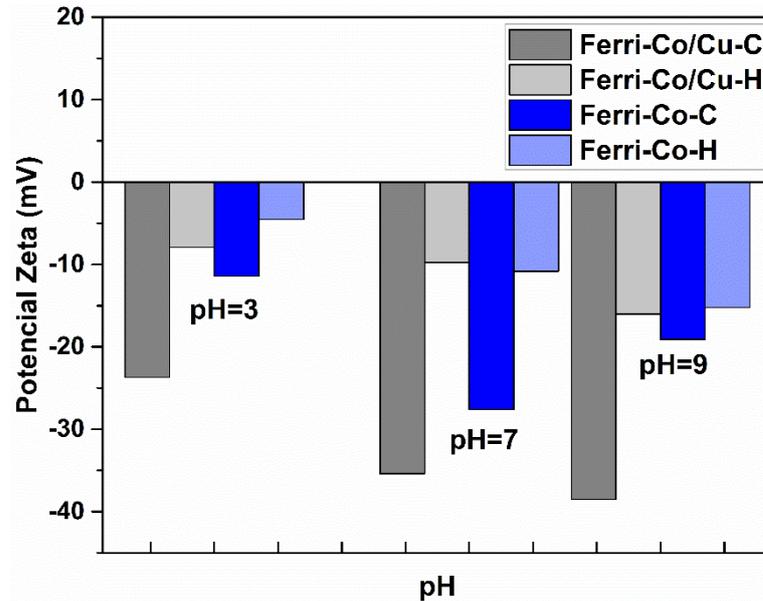
A carga superficial da partícula pode influenciar de forma significativa no processo de interação do catalisador com o contaminante. Assim, visando uma maior compreensão em relação a esta interação, análises de potencial Zeta foram realizadas para investigação da carga superficial das partículas. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 25-27.

Figura 26 - Resultados de potencial Zeta, em diferentes valores de pH, para as amostras de maghemita sintetizadas.



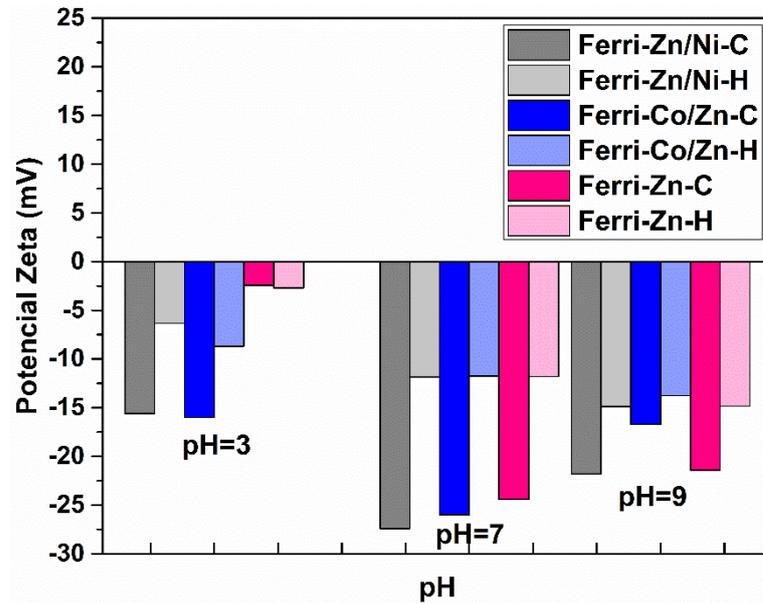
Fonte: A autora.

Figura 27 - Resultados de potencial Zeta, em diferentes valores de pH, para as amostras de ferrita de cobalto sintetizadas.



Fonte: A autora.

Figura 28 - Resultados de potencial Zeta, em diferentes valores de pH, para as amostras de ferrita de zinco sintetizadas.



Fonte: A autora.

Analisando-se os resultados de potencial Zeta, verifica-se que a carga superficial dos diferentes materiais obtidos se modifica conforme o pH do meio. Quanto mais alcalino o meio, mais negativo se torna o potencial Zeta para todas as amostras. Wang et al. (2013), em sua pesquisa, também observaram o mesmo efeito para os óxidos de ferro sintetizados. O potencial Zeta se mostrou positivo em

pH ácido, e diminuiu com o aumento do pH, tornando-se negativo em pH a partir de 7.

Esta forte dependência do potencial Zeta com o pH pode ser explicada pela protonação/desprotonação dos grupos de superfície das nanopartículas. Nanopartículas de óxido metálico são geralmente hidratadas em meio aquoso, e sua superfície é completamente coberta por grupos hidroxila.

Svetlichnyia et al. (2018) também obtiveram valores positivos de potencial Zeta para amostras de óxido de ferro (magnetita e maghemita) em pH ácido.

A estabilidade dessas nanopartículas em suspensão também pode ser relacionada com o valor de potencial Zeta. Segundo Bhattacharjee (2016), partículas com valores elevados de potencial Zeta excedendo 30 mV são estáveis em suspensão, enquanto partículas com potencial Zeta abaixo de 30 mV são instáveis em suspensão e tendem a se aglomerar. Desta forma, as nanopartículas dos materiais sintetizados se mostraram pouco estáveis em suspensão conforme observado também nas imagens de microscopia, onde se verificou a presença de vários aglomerados.

5.7 ESPECTROSCOPIA MOLECULAR NA REGIÃO DO UV-VIS

5.7.1 Ensaio de fotólise, adsorção e foto-Fenton

Para auxiliar na elucidação do mecanismo de remoção do corante em solução, realizaram-se ensaios de adsorção, fotólise+H₂O₂, fotodegradação e emprego de capturadores de radicais sob as mesmas condições operacionais para comparação.

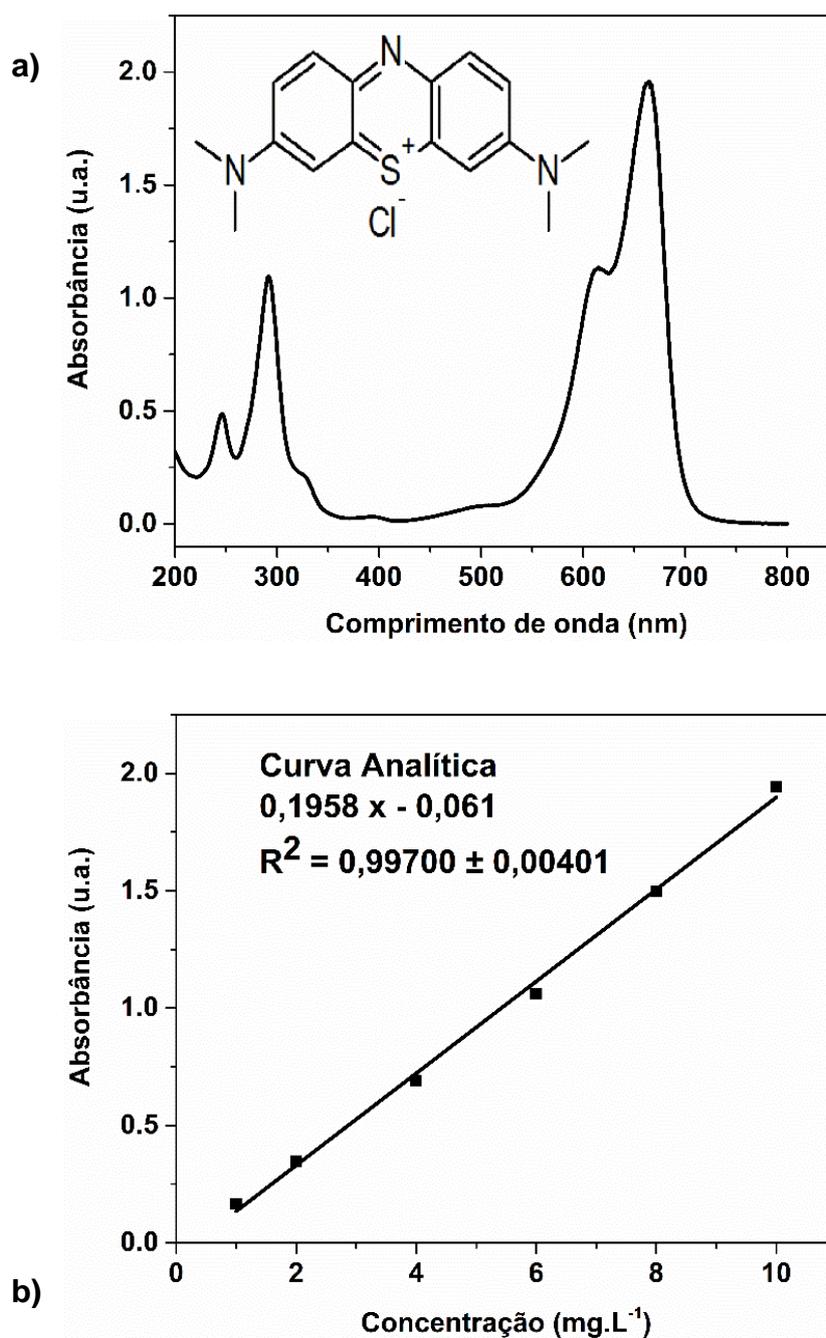
A porcentagem de remoção por adsorção foi calculada aplicando-se a seguinte equação:

$$\% \text{ Adsorção} = \frac{(A_0 - A_T)}{A_0} \times 100 \quad (14)$$

Onde A_0 é a absorbância inicial e A_T , a absorbância no tempo T . A concentração foi determinada a partir do valor da absorbância em 665 nm.

Na Figura 28, verifica-se o espectro de absorção do corante na região do UV-Vis antes de qualquer procedimento, e a curva analítica para diferentes concentrações do corante azul de metileno.

Figura 28 - Espectro para a solução de azul de metileno na concentração de 10 mgL^{-1} (a) e curva analítica para diferentes concentrações do corante (b)



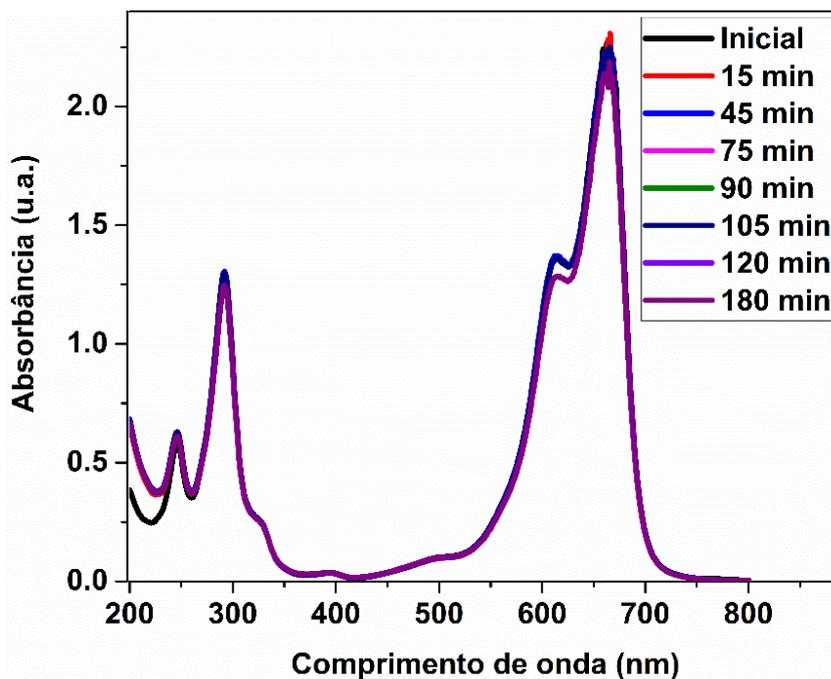
Fonte: A autora.

Verifica-se na Figura 28(a) que, apesar da baixa concentração da solução de corante, este absorve fortemente em todo o espectro, no entanto ainda mantendo

um comportamento linear entre concentração e absorvância conforme se observa na curva analítica obtida na Figura 28(b).

Os espectros de monitoramento espectrofotométrico para os ensaios de fotólise estão expressos na Figura 29.

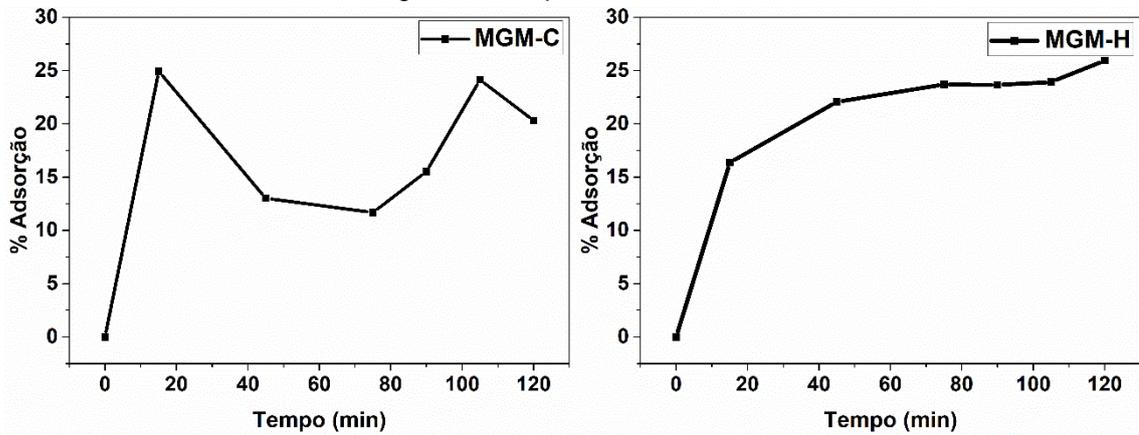
Figura 29 - Monitoramento espectrofotométrico do ensaio de fotólise (corante + H₂O₂+ λ_{vis}) para o corante azul de metileno.



Fonte: A autora.

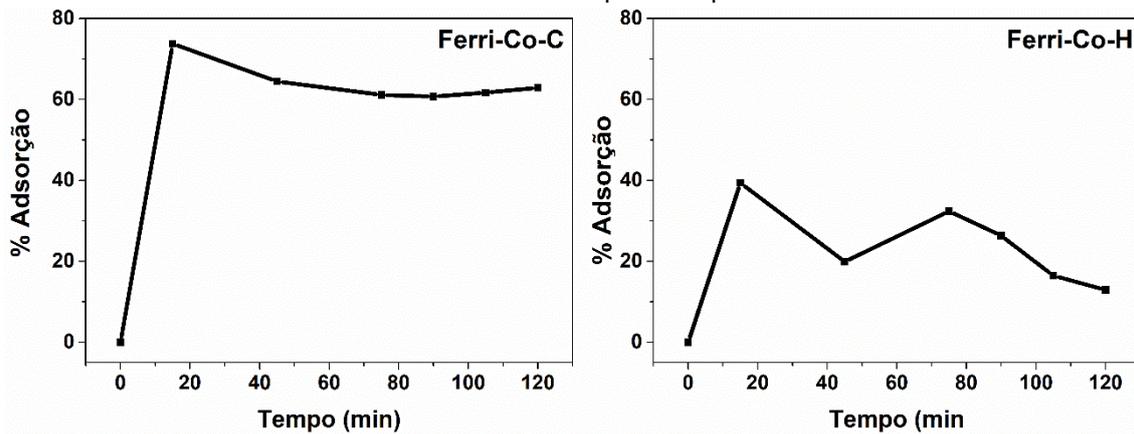
Por meio do monitoramento espectrofotométrico, verificou-se que o corante não sofre praticamente nenhuma degradação considerável sob a irradiação de luz visível em 180 minutos. Registrou-se uma maior absorção na região de 235-240 nm com o passar do tempo, o que pode ser associado à presença do peróxido de hidrogênio. Os resultados para os ensaios de adsorção estão ilustrados nos gráficos das Figuras 30-33.

Figura 30 - Monitoramento espectrofotométrico dos ensaios de adsorção para o corante azul de metileno com as amostras de maghemita em pH 3.



Fonte: A autora.

Figura 31 - Monitoramento espectrofotométrico dos ensaios de adsorção para o corante azul de metileno com as amostras de ferrita de cobalto pura em pH 3.



Fonte: A autora.

Figura 32 - Monitoramento espectrofotométrico dos ensaios de adsorção para o corante azul de metileno com as amostras de ferrita de cobalto dopadas, em pH 3.

(continua)

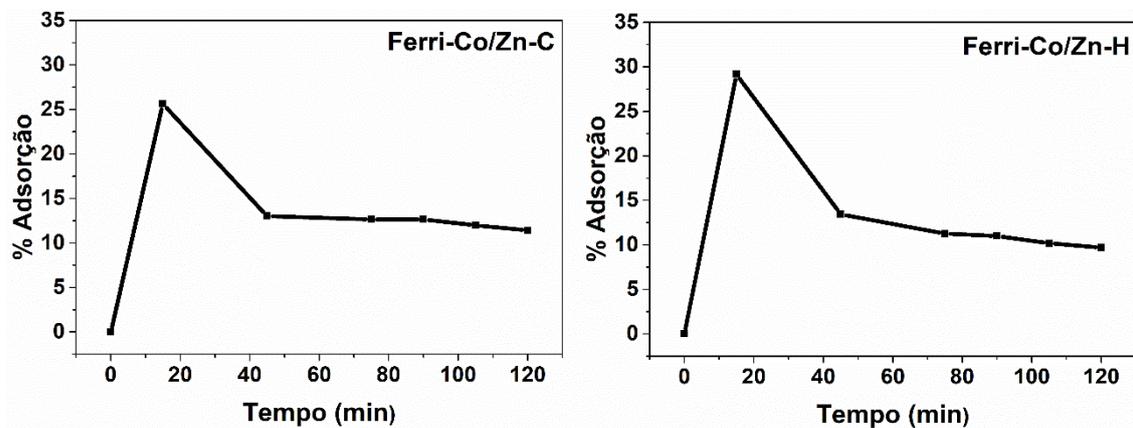
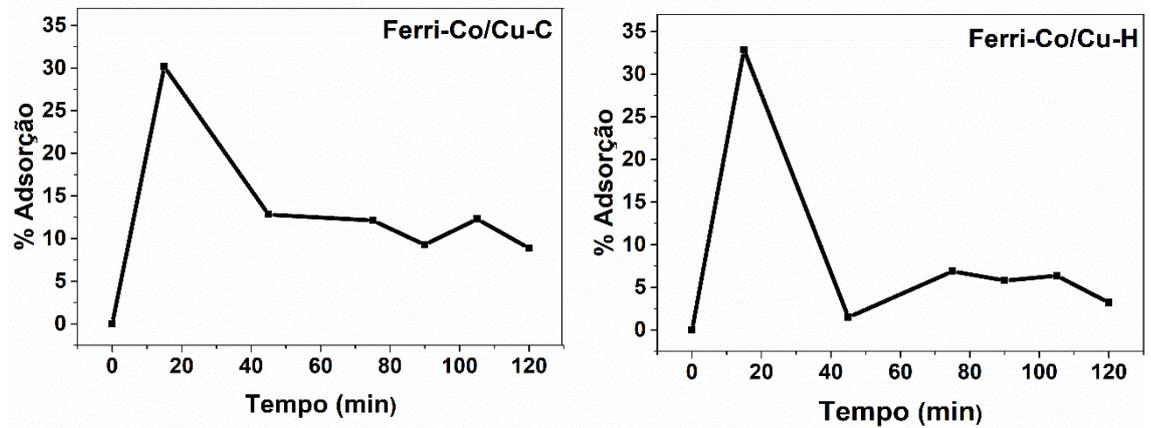


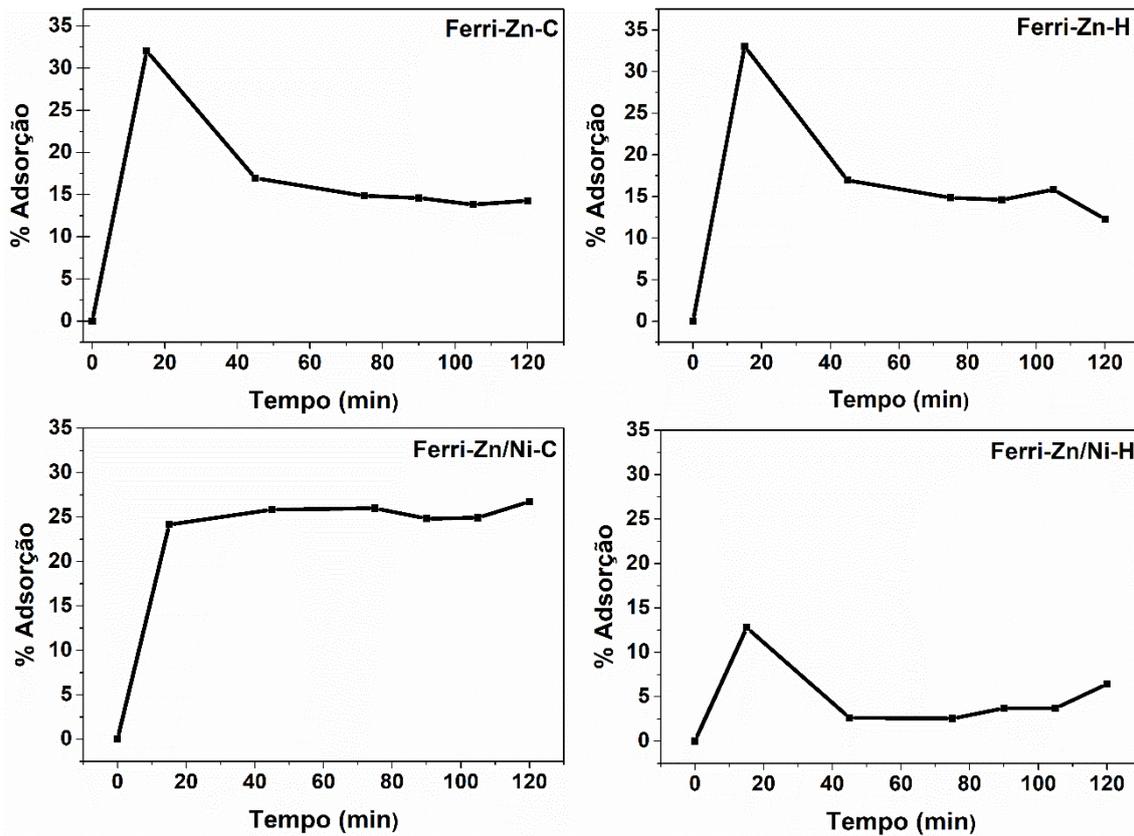
Figura 32 - Monitoramento espectrofotométrico dos ensaios de adsorção para o corante azul de metileno com as amostras de ferrita de cobalto dopadas, em pH 3.

(conclusão)



Fonte: A autora

Figura 33 - Monitoramento espectrofotométrico dos ensaios de adsorção para o corante azul de metileno com as amostras de ferrita de zinco dopadas em pH 3.



Fonte: A autora.

Analisando-se os gráficos, verifica-se que, para as amostras de maghemita, houve cerca de 28% de remoção máxima após 120 minutos de adsorção, revelando baixa eficiência na remoção do corante por adsorção. Além disso, a adsorção logo

nos primeiros 15 minutos para ambas as amostras foi bem maior devido a maior presença de sítios ativos disponíveis para adsorção.

Para as amostras de ferrita de cobalto, verifica-se que todos os materiais obtidos por coprecipitação, revelaram maior eficiência de adsorção do corante. Esta maior porcentagem de adsorção para amostras sintetizadas por coprecipitação comparada a das amostras obtidas por rota hidrotermal está relacionada ao menor valor de potencial Zeta e maior área superficial específica para essas ferritas (exceto para a ferrita de cobalto pura), conforme observado nos resultados de potencial Zeta, Figuras 26 e 27 e dados obtidos por BET, Tabela 9.

Em relação a amostra de ferrita de cobalto por coprecipitação, apesar da menor área superficial apresentou o melhor desempenho de adsorção em comparação com a ferrita obtida por rota hidrotermal. Isto devido ao menor valor de potencial Zeta (quanto mais negativo o valor, maior a interação eletrostática). O mesmo comportamento foi observado para a amostra de maghemita hidrotermal. Desta forma, verifica-se que a carga superficial se mostrou bastante influente no processo de adsorção.

Tal resultado revela que o principal mecanismo envolvido no processo de adsorção é de interação eletrostática, pois o corante azul de metileno é catiônico e as amostras de ferritas possuem carga superficial negativa nos valores de pH estudados (3, 7 e 9), de acordo com os resultados de potencial Zeta. Visto que, quanto maior o valor de pH, menor o potencial Zeta e, sendo a adsorção um fenômeno de superfície, nesta faixa de pH, a adsorção é favorecida, no entanto, quanto maior o potencial Zeta, menor a adsorção.

Como na superfície do adsorvente ocorre diminuição dos sítios negativos com o aumento do valor de potencial Zeta, há maior repulsão entre o adsorvato (corante) e adsorvente (ferritas), diminuindo a adsorção. O mesmo efeito foi observado nas ferritas de zinco, as amostras com maior área superficial (obtidas por coprecipitação) e carga superficial mais negativa (menor valor de potencial Zeta) promoveram maior porcentagem de remoção do corante.

Sendo assim, pode-se concluir que, para todos os materiais, à medida que o potencial Zeta aumenta, os sítios do adsorvente carregados positivamente aumentam, enquanto os sítios carregados negativamente reduzem, dificultando a adsorção do corante devido à repulsão eletrostática. Outro comportamento observado que confirma esta interação eletrostática é a fácil e instantânea

dessorção do corante induzida por alteração do pH para as todas as amostras de ferritas.

Apesar da grande capacidade de adsorção da ferrita de cobalto, ao se adicionar solução de ácido sulfúrico visando diminuir o pH, instantaneamente observa-se a dessorção de praticamente todo corante adsorvido na superfície do material. Este fato revela uma fraca interação entre adsorvato e adsorvente conforme indicam as isotermas obtidas para os materiais sintetizados.

Deng et al. (2013) relataram que a adsorção de corantes catiônicos ocorre principalmente em pH alcalino. Em seu trabalho, investigaram o efeito do pH na adsorção de corantes, verificando que a adsorção de corante catiônico é favorecida em valores maiores de pH, devido a uma maior atração eletrostática em decorrência da diminuição do potencial Zeta do adsorvente, exibindo carga negativa para valores maiores de pH. Entretanto para o corante aniônico, a adsorção diminui com o aumento do pH devido à força de repulsão eletrostática.

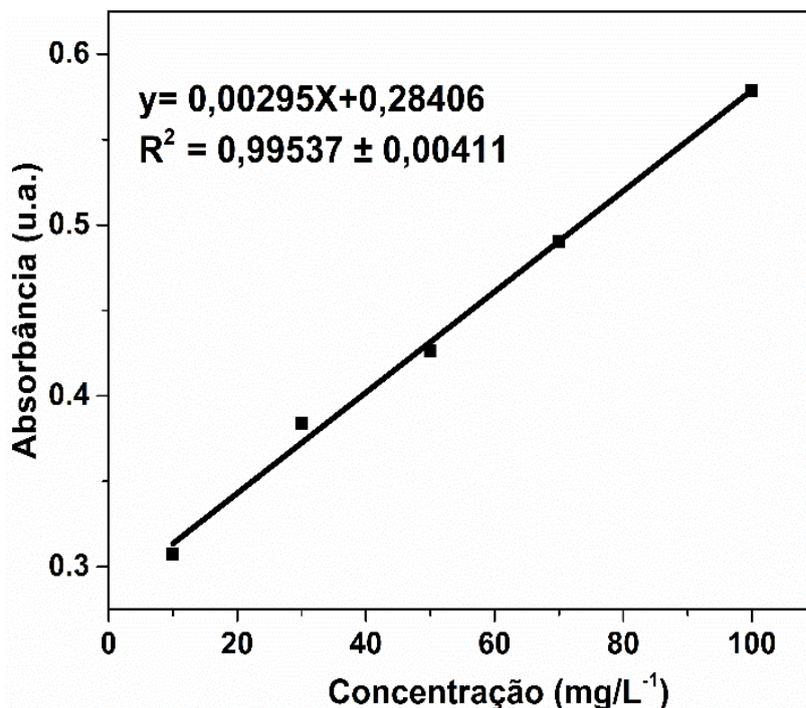
Kim et al. (2015) também relataram a influência do pH no processo de adsorção do azul de metileno. A adsorção foi favorecida em pH alcalino em decorrência da carga superficial do adsorvente.

Contudo, neste trabalho a utilização da ferrita de cobalto hidrotermal para adsorção se mostrou bastante eficaz. Além disso, o material possui fácil regeneração, apresentando potencial para solucionar algumas limitações de adsorventes comuns.

5.7.2 Ensaio de degradação

Antes de se iniciarem os ensaios de fotodegradação, realizou-se determinação do peróxido residual, visando encontrar a melhor concentração de peróxido para o processo de degradação. Para tanto, utilizou-se de análise espectrofotométrica para a construção da curva analítica apresentada na Figura 34.

Figura 34 - Curva analítica para diferentes concentrações de solução de peróxido de hidrogênio com vanadato de amônio.



Fonte: A autora.

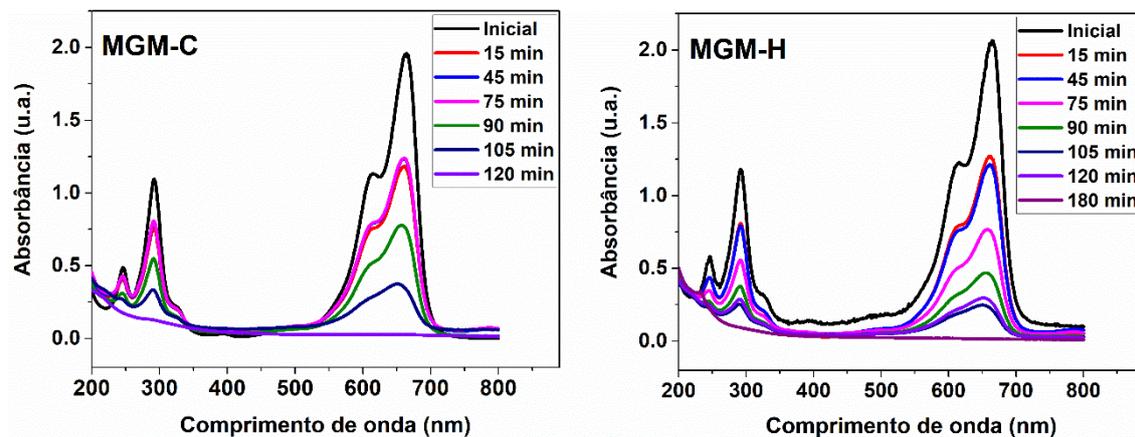
Para as amostras de maghemita, o valor de peróxido consumido foi de cerca de 10 μL de uma solução de peróxido a 35 %. Valor próximo foi encontrado para a ferrita de zinco e cobalto, assim os ensaios de fotodegradação foram conduzidos partindo-se desta concentração de peróxido de hidrogênio.

Por meio do monitoramento espectrofotométrico apresentado nas Figuras 35, 36, 38, 39, 40 e 41, avaliou-se a eficiência da remoção do corante em solução pelo processo foto-Fenton. As concentrações em cada espectro foram calculadas e são apresentadas no Apêndice C, D e E.

A porcentagem de degradação fotocatalítica foi calculada aplicando-se a seguinte equação:

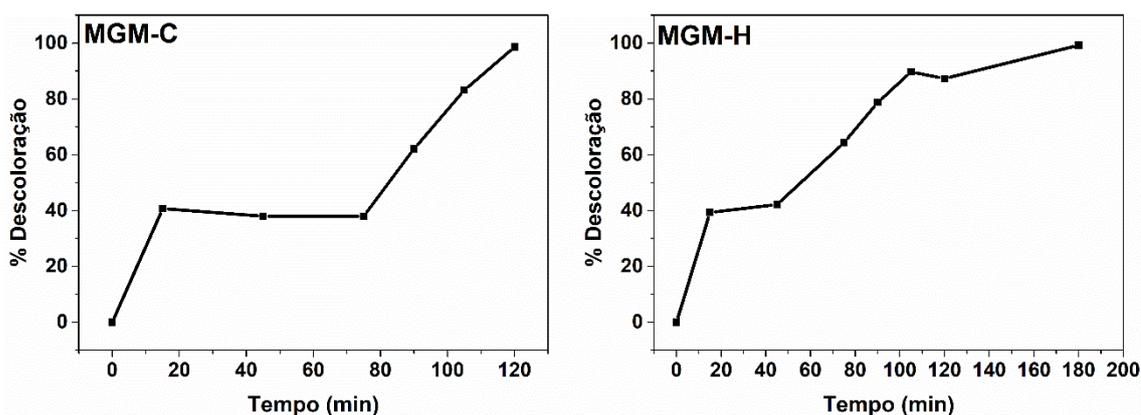
$$\% \text{ degradação} = \frac{(A_0 - A_T)}{A_0} \times 100 \quad (15)$$

Figura 35 - Monitoramento espectrofotométrico da degradação foto-Fenton do corante azul de metileno com as amostras de maghemita em pH 3.



Fonte: A autora.

Figura 36 - Porcentagem de remoção do corante após os ensaios de degradação para o corante azul de metileno com as amostras sintetizadas.



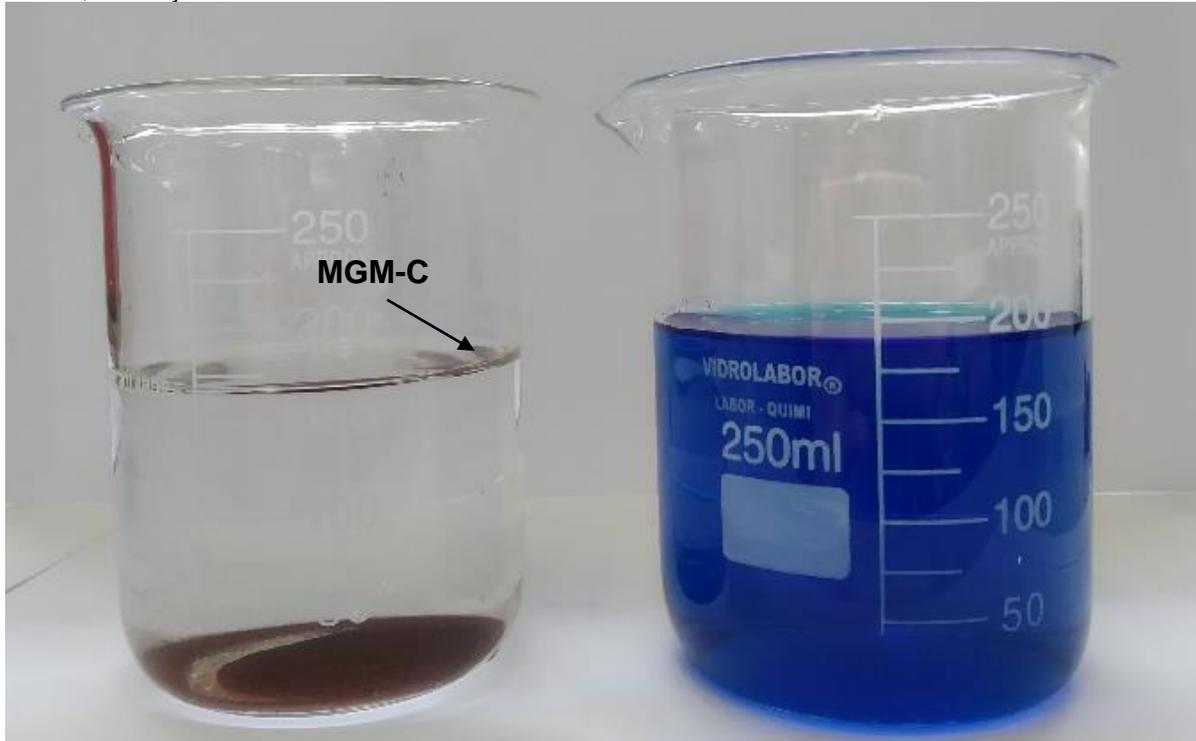
Fonte: A autora.

Analisando-se os espectros, verifica-se que ambos os materiais promoveram praticamente completa extinção das bandas espectrais características do corante modelo. Os picos de absorção da solução inicial do azul de metileno se apresentam na região do visível a 665 nm e na região do UV em 245 e 290 nm. A banda localizada em 665 nm está relacionada ao grupo cromóforo do corante (ligação dimetilamino), enquanto as bandas presentes em 245 e 290 nm são atribuídas aos anéis benzênicos da molécula do corante.

Após aplicação do processo foto-Fenton, é observada uma acentuada redução da intensidade das bandas, indicando a remoção de 99% do corante para as amostras de maghemita, de acordo com os gráficos da Figura 36.

Após a aplicação do processo foto-Fenton, pode-se verificar visivelmente a eficácia do tratamento, conforme a Figura 37.

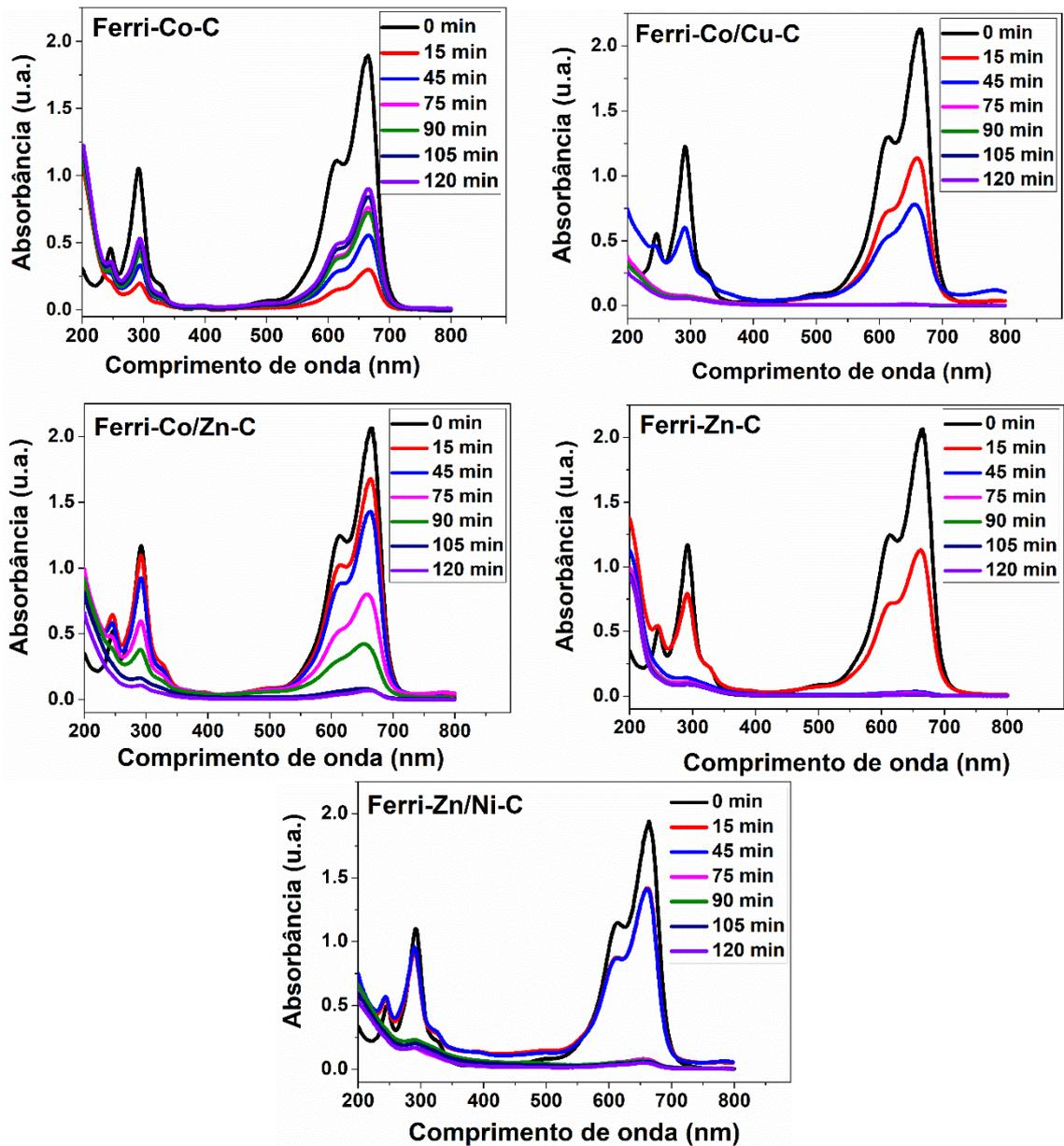
Figura 37 - Solução de azul de metileno após a degradação, utilizando a amostra MGM-C e, ao lado, a solução de azul de metileno inicial.



Fonte: A autora.

Para as ferritas, após aplicação do processo foto-Fenton, também se observa uma grande redução da intensidade das bandas, indicando grande remoção do corante, de acordo com os espectros de UV-Vis apresentados na Figura 38.

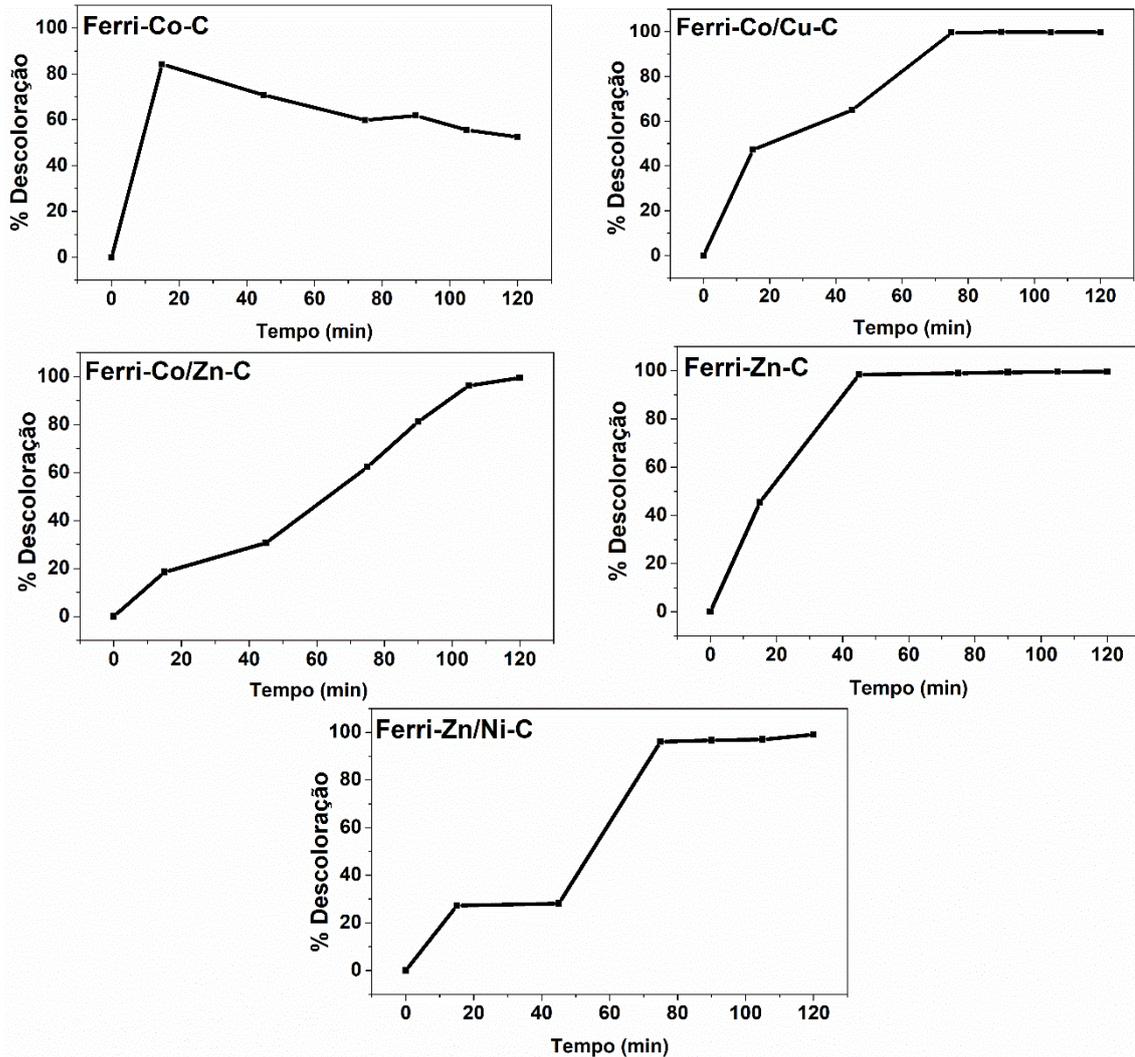
Figura 38 - Monitoramento espectrofotométrico da degradação foto-Fenton do corante azul de metileno com as amostras de ferritas de cobalto obtidas por coprecipitação em pH 3.



Fonte: A autora.

A degradação do corante se mostrou bastante eficaz principalmente para as ferritas dopadas com cobre, zinco e níquel e ferrita de zinco pura, de acordo com gráficos da Figura 39.

Figura 39 - Porcentagem de remoção do corante após os ensaios de degradação para o corante azul de metileno com as amostras sintetizadas.

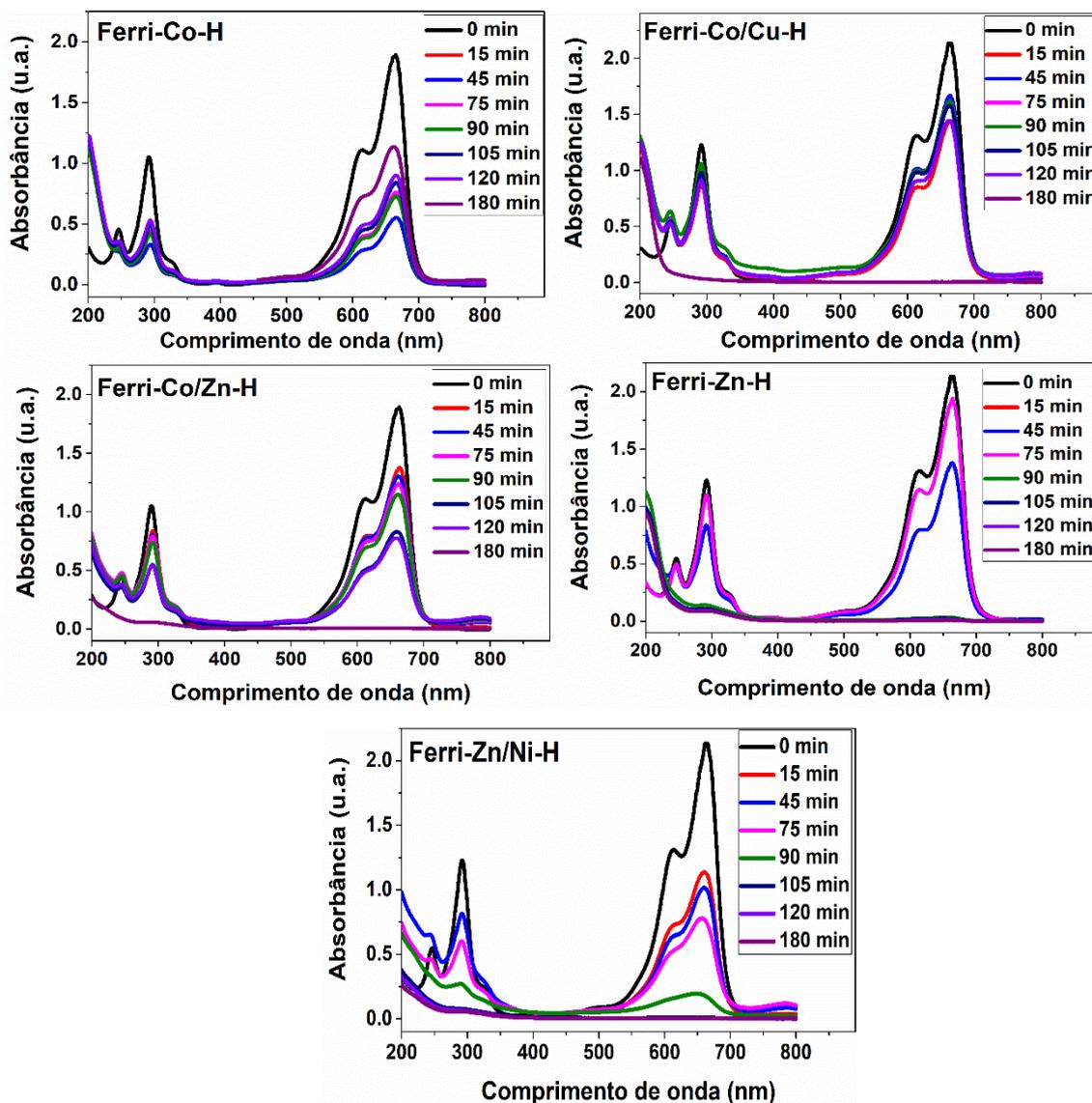


Fonte: A autora.

Para a ferrita de cobalto pura, não se observou remoção do corante por atividade fotocatalítica; o fenômeno de adsorção foi predominante, conforme observado na variação de concentração pelo processo de adsorção/dessorção de acordo com o tempo.

Enquanto isso, para as ferritas sintetizadas por rota hidrotérmica, os resultados para o monitoramento espectrofotométrico estão apresentados nas Figuras 40 e 41.

Figura 40 - Monitoramento espectrofotométrico dos ensaios de degradação para o corante azul de metileno com as amostras de ferrita de cobalto obtidas por rota hidrotermal.



Fonte: A autora.

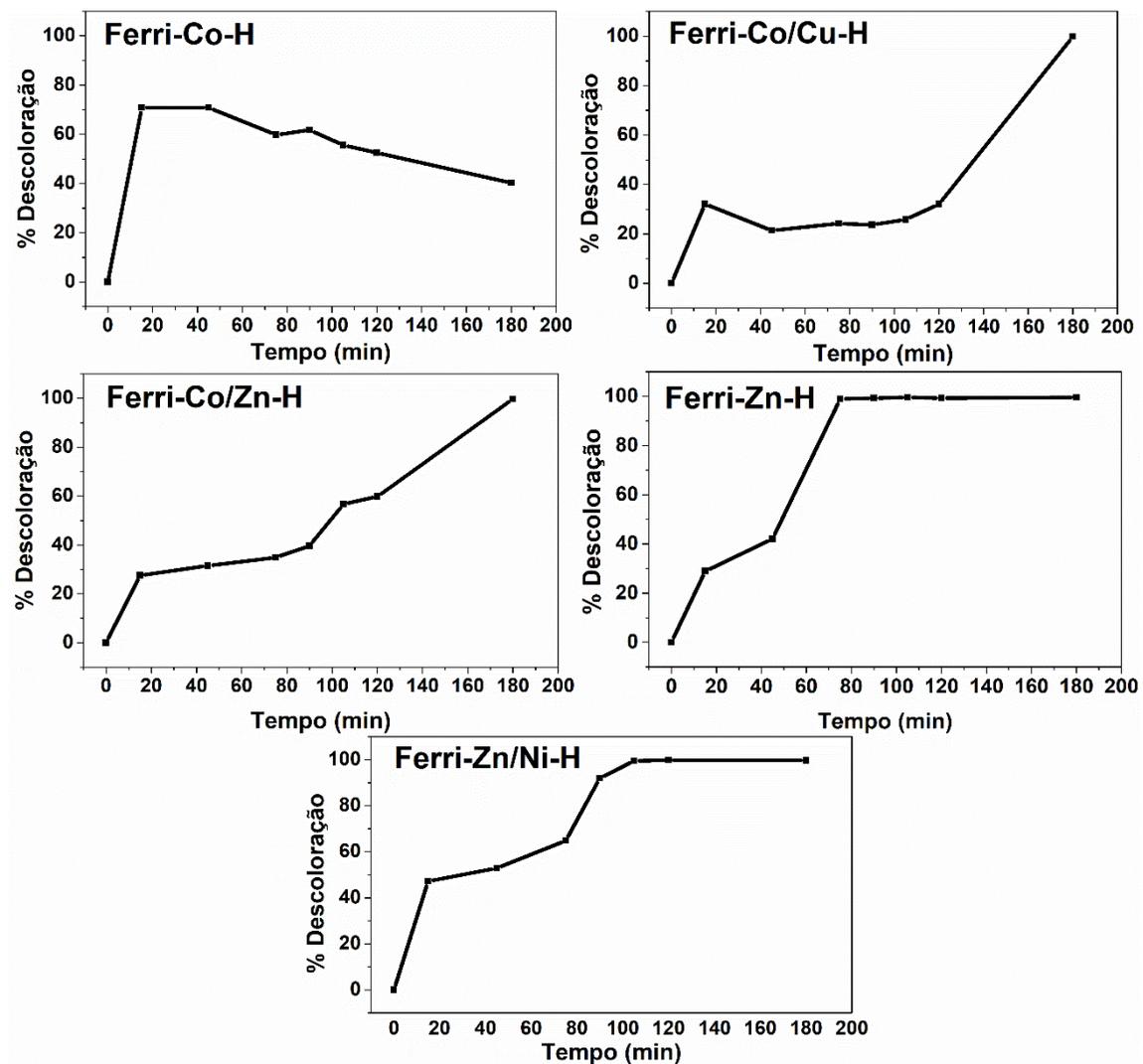
As amostras obtidas por rota hidrotermal também apresentaram ótima atividade fotocatalítica. No entanto, a descoloração total do corante em solução levou mais tempo, em comparação com as amostras obtidas por coprecipitação. Foi necessário aumentar o tempo de tratamento fotocatalítico. O tempo adequado de degradação para total quebra do cromóforo foi de 180 minutos. Portanto, para as ferritas obtidas por via hidrotermal, variou-se o tempo do monitoramento espectrofotométrico de todo o processo de aplicação das ferritas.

A diferença de desempenho pode ser atribuída às diferenças estruturais e morfológicas que cada síntese propicia. Essas diferenças se mostraram aparentes no

processo de adsorção. Em geral, uma maior adsorção para a maioria das amostras sintetizadas por coprecipitação pode ter beneficiado a degradação, tornando o processo mais rápido.

A porcentagem de degradação obtida para cada amostra é apresentada nos gráficos da Figura 41.

Figura 41 - Porcentagem de remoção do corante após os ensaios de degradação para o corante azul de metileno com as amostras de ferrita de cobalto sintetizadas por rota hidrotermal.



Fonte: A autora.

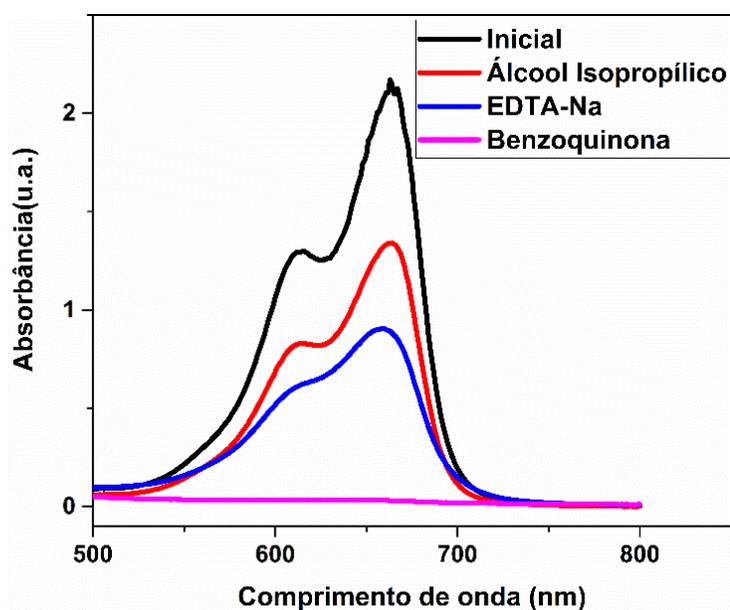
De acordo com a porcentagem de descoloração do corante, se observa que o tratamento foto-Fenton promoveu completa remoção da coloração azul do corante, exceto para a ferrita de cobalto, que manteve o mesmo comportamento de adsorção. No entanto, com uma eficiência menor de remoção.

A inexistência da coloração azul após o tratamento indica que a ligação do grupo cromóforo responsável pela cor foi rompida, possivelmente quebrando os anéis aromáticos, formando estruturas orgânicas mais simples. Por isso não se verificou nenhum deslocamento de bandas no espectro de UV-Vis dos ensaios de degradação. A eliminação das bandas características do azul de metileno foi praticamente total, tanto na região do cromóforo, quanto na região do ultravioleta que indicava a presença de anéis aromáticos com diferentes substituintes da molécula de corante.

5.7.3 CAPTURADORES DE RADICAIS

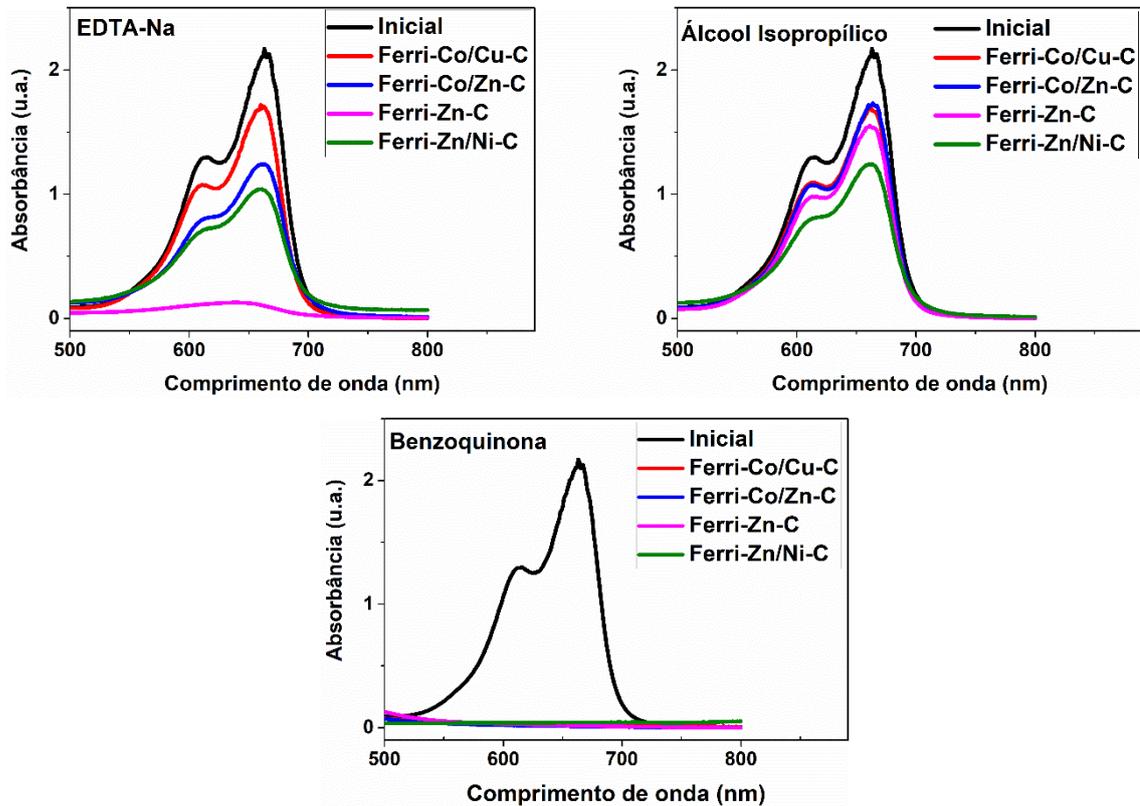
O emprego de capturadores de radicais se mostrou bastante influente no processo de degradação. Os espectros de UV-Vis estão ilustrados na Figura 42 e 43.

Figura 42 - Espectros de UV-Vis do monitoramento espectrofotométrico para os ensaios de degradação com a amostra MGM-C para o corante azul de metileno por 120 minutos, utilizando álcool isopropílico, benzoquinona e EDTA-Na.



Fonte: A autora.

Figura 43 - Espectros de UV-Vis do monitoramento espectrofotométrico para os ensaios de degradação com as amostras de ferrita para o corante azul de metileno, utilizando álcool isopropílico, benzoquinona e EDTA-Na



Fonte:A autora.

O álcool isopropílico e o EDTA inibiram a degradação do corante de forma significativa, cerca de apenas 36 e 51% do corante sofreram descoloração na presença do inibidor de radicais hidroxila e buracos respectivamente. Enquanto a presença de benzoquinona não interferiu no processo fotocatalítico; a degradação do corante na região do cromóforo foi total. Já para as ferritas, a benzoquinona também não interferiu.

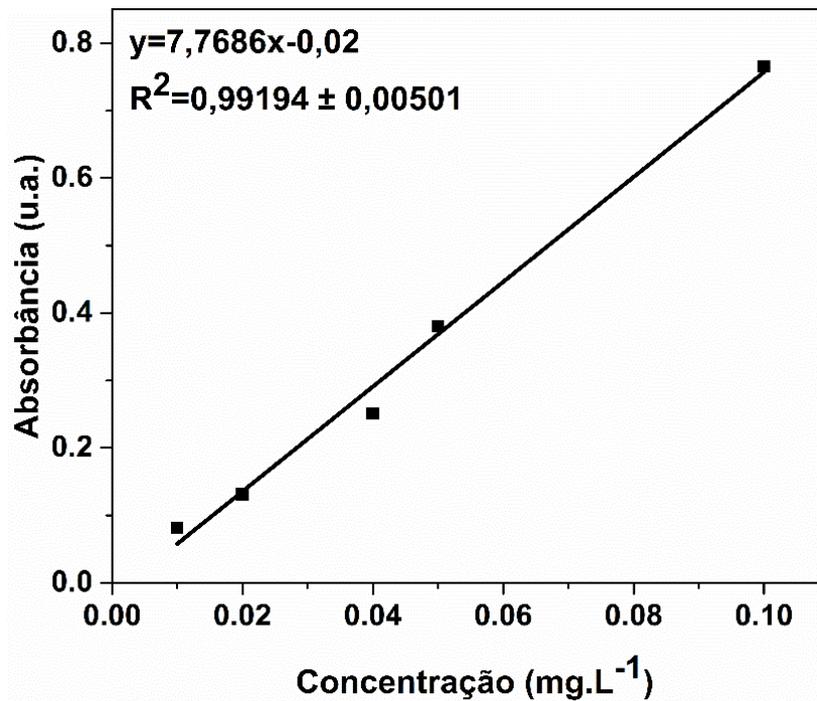
No entanto, o álcool isopropílico diminui entre 80 e 74 % a degradação do corante. Na presença de EDTA, apenas a ferrita de zinco não sofreu influência do inibidor de buracos, enquanto a degradação de todas as outras ferritas sofreu um decréscimo entre 69 e 77 %.

As amostras obtidas por rota hidrotermal apresentaram resultado semelhante.

5.7 LIXIVIAÇÃO DE ÍONS FERRO EM SOLUÇÃO

Para auxiliar na elucidação do mecanismo de degradação, por meio da espectrofotometria, investigou-se a liberação de íons ferro em solução. A curva analítica utilizada para obter a concentração de ferro total na amostra está apresentada na Figura 44.

Figura 44 - Curva analítica para a determinação de íons ferro em solução.



Fonte: A autora.

As concentrações de íons ferro presentes nas soluções após o processo foto-Fenton, estão expressas na Tabela 10.

Tabela 10 - Lixiviação de íons ferro em solução após o processo foto-Fenton.

Concentração de íons ferro em solução (mg L ⁻¹)					
Amostras	Ferri-Co-C	Ferri-Co/Cu-C	Ferri-Co/Zn-C	Ferri-Zn-C	Ferri-Zn/Ni-C
	0,085	0,062	0,051	0,040	0,065

Fonte: A autora

A concentração de ferro lixiviada está dentro dos parâmetros estabelecidos pelo CONAMA, que permite a liberação de efluentes com até 15 mg L^{-1} de ferro.

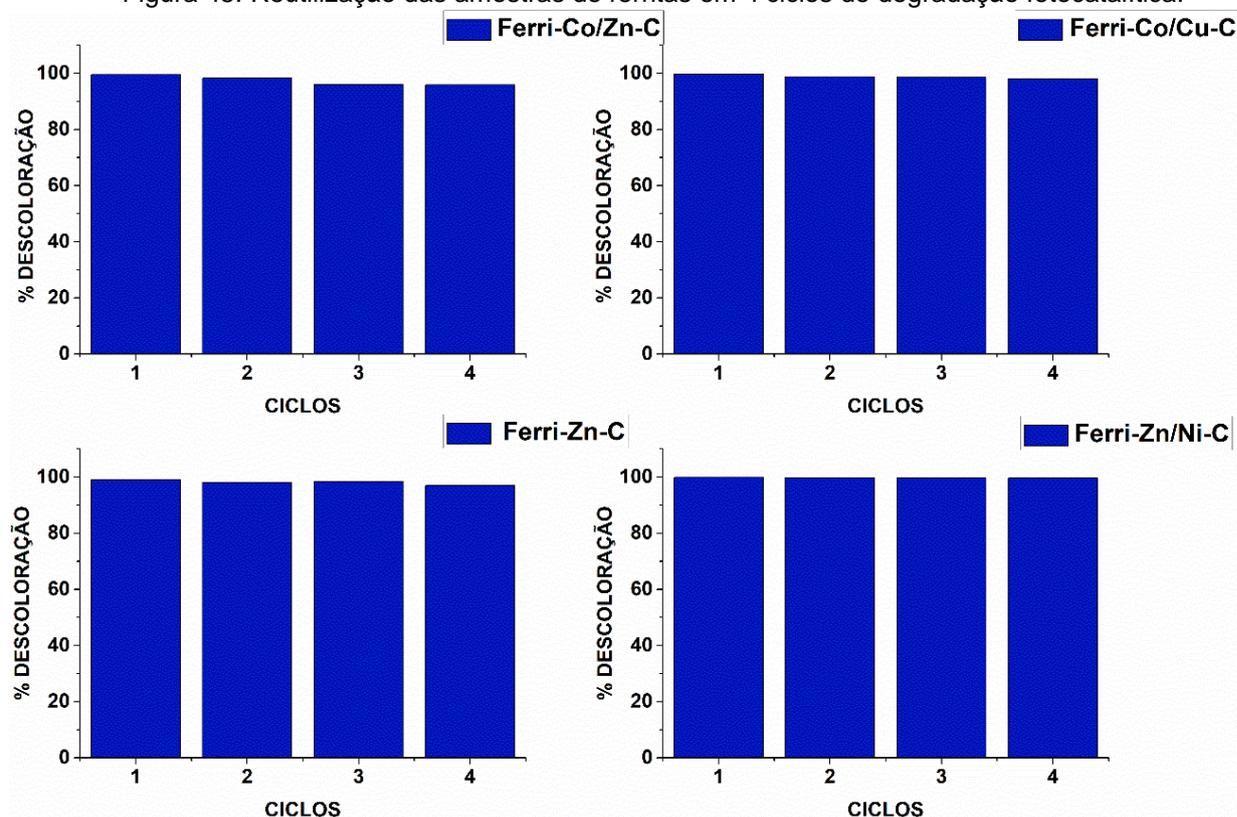
5.8 REUTILIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Em processos heterogêneos do tipo foto-Fenton, o desempenho do catalisador reutilizado sofre influência da lixiviação de íons ferro da superfície do catalisador. Perda dos elementos metálicos ativos por lixiviação durante o processo Fenton pode ocasionar diminuição da sua atividade catalítica.

Desta forma, um material de fácil separação, estável e que sofre baixa lixiviação de íons ferro em solução são características necessárias para tornar um catalisador adequado ao reuso em vários ciclos de degradação.

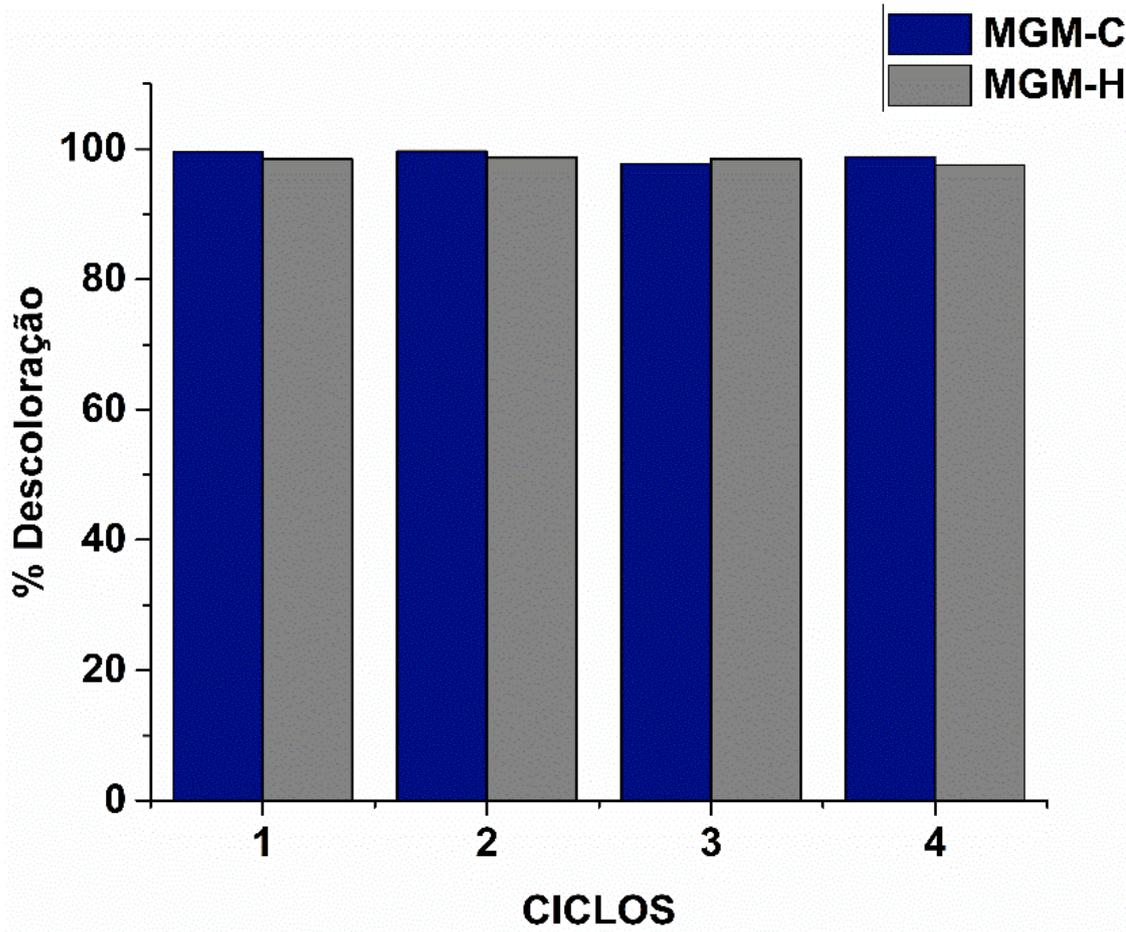
Neste trabalho, por meio da análise espectrofotométrica, verificou-se baixa lixiviação de íons ferro (Tabela 12). Ao longo dos 4 ciclos de reutilização das ferritas sintetizadas, não houve diferença de desempenho significativo, de acordo com as Figuras 45 e 46.

Figura 45: Reutilização das amostras de ferritas em 4 ciclos de degradação fotocatalítica.



Fonte: A autora.

Figura 46 - Reutilização das amostras de maghemita em 4 ciclos de degradação fotocatalítica

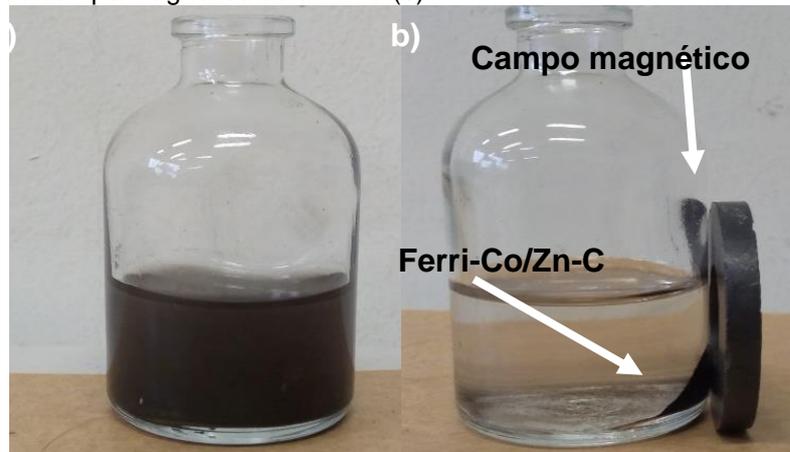


Fonte: A autora.

As amostras promoveram descoloração de 97 a 99% do corante, conforme verificamos nas Figuras 45 e 46. Esta excelente atividade fotocatalítica inalterada após o reuso pode estar relacionada à baixa perda de íons ferro para a solução.

Vale ressaltar que, após o processo foto-Fenton, as amostras promoveram fácil, eficiente e rápida separação dos óxidos magnéticos dispersos em solução. A separação magnética está apresentada na Figura 47.

Figura 47 - Ferrita de zinco e cobalto em suspensão (a) Separação magnética após 15 minutos próximo ao campo magnético de um ímã (b).



Fonte: A autora.

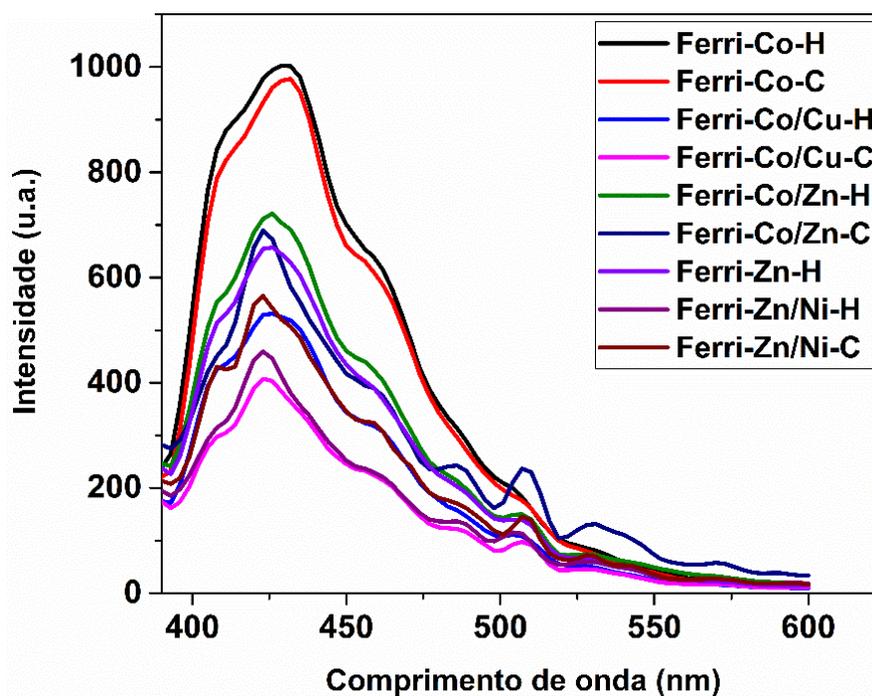
Após 15 minutos sob a ação de um ímã, pôde-se separar totalmente a ferrita da solução.

5.9 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

Realizou-se análise de fluorescência molecular para obtenção dos espectros de das amostras de ferritas.

Como nos óxidos estudados, a fotoluminescência é um fenômeno relacionado com as transições eletrônicas da banda de valência e banda de condução, a presença de impurezas (dopantes) pode interferir de forma significativa no efeito fotoluminescente, pois o fenômeno de luminescência nos semicondutores está ligado ao número de pares elétrons-buracos que são gerados na amostra a partir da excitação por uma fonte luminosa. Desta forma, avaliou-se a fotoluminescência das ferritas sintetizadas, utilizando-se desta análise para comparar o efeito de recombinação nos semicondutores (CARLOS, 2004). Os espectros de emissão das ferritas estão expressos na Figura 48.

Figura 48 - Espectro de fluorescência das amostras de ferritas.



Fonte: A autora.

Verifica-se que as amostras dopadas possuem uma menor intensidade de emissão, quando comparadas à ferrita de cobalto pura.

Pode-se relacionar a intensidade de emissão dos espectros com a recombinação de elétrons-buracos fotoinduzidos no semicondutor, pois quando o elétron decai para um estado de energia menor e se recombina com o buraco (recombinação), a diferença entre a energia do estado excitado e a do estado de menor energia é emitida em forma de fótons. No estudo de fotoluminescência, é realizada uma análise da radiação eletromagnética proveniente desse decaimento. A menor intensidade de emissão sugere que há menor recombinação do par elétrons-buracos fotogerados. Deste modo, haverá mais elétrons-buracos disponíveis para geração de radicais, melhorando a atividade fotocatalítica do material.

Os resultados indicam que a recombinação foi minimizada pela inserção de íons dopantes. Este efeito pode ser observado pela diferença de atividade fotocatalítica durante os ensaios de degradação. A presença desses íons pode promover níveis adicionais de energia, diminuindo a recombinação de pares elétrons-buracos formados durante a excitação do semicondutor (HONG et al., 2015).

5.10 MECANISMO DE DEGRADAÇÃO

Investigando-se os efeitos de cada processo na degradação do corante modelo, pode-se estimar a contribuição de cada mecanismo na remoção do corante.

A adsorção foi baixa para a maioria das amostras. Enquanto que a fotólise utilizando peróxido de hidrogênio promoveu redução de 8% da solução de corante após três horas. Tanto a fotólise utilizando peróxido de hidrogênio quanto a adsorção se mostraram insignificantes no processo de remoção do corante, indicando que a eliminação do corante em solução ocorreu por processos fotocatalíticos.

Por meio do estudo utilizando capturadores de radicais, os radicais hidroxila e lacunas se mostraram bastante influentes no processo fotocatalítico dos materiais obtidos. Enquanto que os radicais superóxido, que são espécies reativas de oxigênio de menor poder de redução não contribuíram de forma tão significativa para a degradação do corante.

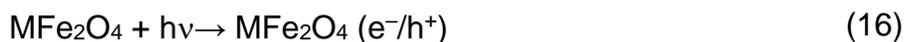
Desta forma, como um grande número de materiais à base de ferro é estável e sofre limitada lixiviação de ferro durante as reações, conforme verificou-se neste trabalho, um dos principais mecanismos para explicar a degradação de compostos orgânicos se baseia na reação foto-Fenton por catálise heterogênea.

Com a adição de H_2O_2 e irradiação de luz, os íons Fe^{3+} na superfície das nanopartículas de ferrita são convertidos em Fe^{2+} . As espécies de Fe^{2+} podem então reagir com o H_2O_2 para formar Fe^{3+} contribuindo para um ciclo de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Os radicais hidroxila (HO^\bullet) podem ser gerados e então atuar como agente oxidante para a decomposição da estrutura orgânica do corante. Como se trata de uma reação de interface, a reação Fenton é mais significativa com o aumento da área superficial e porosidade do catalisador.

No entanto, os radicais hidroxila e buracos responsáveis pela degradação do azul de metileno podem ter sido formados, tanto pela reação de interface foto-Fenton, como pela excitação de semicondutores. Neste último caso, quando um semicondutor é irradiado com energia ($h\nu$) igual ou maior que a energia de seu *band-gap*, os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução. Alguns elétrons/buracos fotogerados que escapam da recombinação direta, atingem a superfície do semicondutor e reagem com grupos hidroxila adsorvidos na superfície ou água para formar radicais hidroxila, ou outras espécies

altamente oxidantes, conforme as reações descritas abaixo (AKERDI; BAHRAMI, 2019).

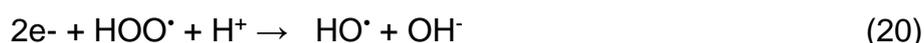
A ferrita é exposta à irradiação de luz visível proveniente da lâmpada, com energia suficiente para promover sua excitação, de acordo com o mecanismo conhecido abaixo.



O h^+ fotogerado promove a formação de espécies reativas (HO^\bullet) ao reagir com moléculas de água ou grupos OH^- da superfície:



Os elétrons fotogerados (e^-) podem interagir com o oxigênio dissolvido para formar o radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), o qual reage posteriormente com H^+ para produzir o radical HOO^\bullet que se decompõe em HO^\bullet .



Os elétrons fotogerados (e^-) também podem promover a formação direta de HO^\bullet pela decomposição do H_2O_2 .



Além disso, como as amostras promoveram baixa lixiviação de íons ferro em solução, a contribuição da reação Fenton homogênea pode ter sido menor. Mas os três mecanismos podem ter contribuído para a degradação do corante.

Vale ressaltar que muito pouco se discute sobre a combinação de mecanismos na literatura. Muito se atribui somente ao efeito da reação Fenton como responsável pela degradação de compostos orgânicos, ao se utilizar materiais baseados em ferro. O mesmo ocorre para a fotocatalise, já que a grande maioria

desses materiais também são caracterizados como semicondutores. Ambos são discutidos como processos isolados atuando na degradação de moléculas orgânicas.

No entanto, materiais baseados em ferro como as ferritas apresentam uma atividade mais complexa. A degradação pode se dar tanto pela reação Fenton homogênea, quando se tem materiais que sofrem significativa perda de íons ferro em solução, como pela reação de interface foto-Fenton heterogênea e excitação de semicondutores.

Em relação aos resultados obtidos, pode-se verificar que ferrita de cobalto pura não apresentou atividade fotocatalítica significativa, no entanto a ferrita de cobalto dopada com zinco e cobre apresentou excelente desempenho na degradação da molécula modelo.

Este efeito pode estar relacionado à alta recombinação de elétrons para a ferrita de cobalto e ferritas do tipo espinélio, conforme relatam alguns estudos (HAN et al., 2019). Apesar da ferrita de cobalto absorver luz na região do visível. Ao inserir íons zinco e cobre na estrutura espinélio invertido da ferrita de cobalto esta recombinação diminui, por induzir mais níveis de energia ao sistema (HONG et al., 2015).

Além disso, a inserção desses dopantes na estrutura que têm preferência por sítios octaédricos, que são os sítios ativos para catálise, melhora a atividade fotocatalítica por ter maior potencial de redução que os íons cobalto e ferro. Assim uma menor taxa de recombinação e espécies com maior poder de redução nos sítios ativos resultou em um material com excelente atividade fotocatalítica (MARTINEZ-BOUBETA; SIMEONIDIS, 2019).

Singh et al. (2015) relataram que o aumento da dopagem com íons zinco na ferrita de cobalto sintetizada por microemulsão promoveu aumento na taxa de degradação foto-Fenton do corante Rodamina B, ocasionando total degradação do corante na região do cromóforo, após 55 minutos de reação para a ferrita com maior proporção de íons zinco na estrutura ($Zn_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$), obtendo o melhor resultado para a ferrita contendo apenas zinco ($ZnFe_2O_4$) para a qual a degradação do cromóforo se deu após 41 minutos. Estes autores utilizaram uma concentração de peróxido de hidrogênio 10 vezes maior que concentração utilizada neste trabalho.

Enquanto isso, Fan e colaboradores (2012) avaliaram a atividade fotocatalítica de ferritas de zinco dopadas com diferentes proporções de cobalto por

rota hidrotermal. Utilizando do corante azul de metileno (10 mg L^{-1}) para avaliar a atividade fotocatalítica da ferrita ($\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$), obtiveram 95,4 % de remoção do corante após 8 horas sob irradiação de lâmpada de Xe 300 W.

Vale ressaltar que ambos as classes de materiais sintetizados neste trabalho apresentaram propriedades magnéticas. Utilizou-se desta propriedade para realizar a remoção das nanopartículas de catalisador com auxílio de um ímã. A separação se mostrou bastante eficiente.

5.11 TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realização de análise do carbono orgânico total dos corantes degradados;
- ✓ Ensaio de ecotoxicidade das soluções que passaram por degradação;
- ✓ Ensaio de fotodegradação com outros corantes.

6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que foi possível a obtenção dos materiais de interesse por duas rotas de síntese. Os materiais obtidos apresentaram uma área superficial relativamente alta, com a presença de mesoporos. Quanto à morfologia, as partículas apresentam formato esférico na escala nanométrica, bastante aglomeradas.

A carga superficial dos materiais influenciou de forma significativa na interação com corante, devido à alteração de potencial Zeta conforme o pH do meio. Algumas amostras, principalmente a ferrita de cobalto sintetizada por coprecipitação, apresentaram excelente desempenho na adsorção do corante, apesar de não apresentar atividade fotocatalítica considerável.

As amostras de maghemita apresentaram ótimo desempenho na degradação do corante modelo. Enquanto que para as ferritas, observou-se que a dopagem com metais de transição melhorou a atividade fotocatalítica, por diminuir a recombinação de par elétron-buraco fotogerados. Por meio do emprego de espécies sequestrantes de radicais e análise de fluorescência, foi possível uma maior compreensão dos possíveis mecanismos que levaram à degradação do corante azul de metileno, sendo que os materiais obtidos por coprecipitação demonstraram uma maior eficiência.

Sendo assim, as amostras de ferrita de zinco e ferrita de cobalto dopadas se mostraram promissoras na degradação do corante modelo (azul de metileno), revelando ótima capacidade de remoção do corante pelo processo foto-Fenton, com uma baixa lixiviação de íons em solução. Utilizando lâmpada de LED com emissão de luz na região do visível o que torna o processo muito mais viável na prática.

Vale ressaltar que as propriedades magnéticas exibidas pelos materiais propiciaram fácil e eficiente separação do meio reacional possibilitando sua reutilização, que demonstraram ótimo desempenho após vários ciclos de degradação.

Desta forma, o trabalho desenvolvido promoveu conhecimento significativo na área de processos oxidativos avançados, desenvolvendo materiais de fácil e acessível obtenção para o tratamento de água, contribuindo para suprir necessidades da pesquisa atual na área.

REFERÊNCIAS

- ACISLI, O. et al. Ultrasonics Sonochemistry Combination of ultrasonic and Fenton processes in the presence of magnetite nanostructures prepared by high energy planetary ball mill. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 34, p. 754–762, 2017.
- AKERDI, A. G.; BAHRAMI, S. H. Journal of Environmental Chemical Engineering Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds : A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103283, 2019.
- ALAM, M. S.; RAO, B. S. M.; JANATA, E. OH reactions with aliphatic alcohols : evaluation of kinetics by direct optical absorption measurement . A pulse radiolysis study. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 67, p. 723–728, 2003.
- ALSALKA, Y. et al. Applied Catalysis B : Environmental Iron-based photocatalytic and photoelectrocatalytic nano-structures : Facts , perspectives , and expectations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, n. June 2018, p. 1065–1095, 2019.
- AMETA, R. et al. Fenton and Photo-Fenton Processes. In: **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology**. 1. ed. [s.l: s.n.]p. 49–87.
- AMIRA MAHMOUD E RENATO S. FREIRE. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198–205, 2007.
- AMIRI, M.; ESKANDARI, K.; SALAVATI-NIASARI, M. Magnetically retrievable ferrite nanoparticles in the catalysis application. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 101982, 2019.
- AYODHYA, D.; VEERABHADRAM, G. A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sul fi de nanostructures for environmental protection. **Materials Today Energy**, v. 9, p. 83–113, 2018.
- BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, 2016.
- BHUIYAN, M. A. R. et al. Color and chemical constitution of natural dye henna (*Lawsonia inermis* L) and its application in the coloration of textiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, p. 14–22, 2018.
- BRANCHET, P. et al. Anthropogenic impacts on Sub-Saharan urban water resources through their pharmaceutical contamination (Yaoundé Center Region, Cameroon). **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 886–898, 2019.

BUTHIYAPPAN, A.; ABDUL RAMAN, A. A. Energy intensified integrated advanced oxidation technology for the treatment of recalcitrant industrial wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 1025–1040, 2019.

CALLISTER, J. W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

Lucena, R.P. et al. Photoluminescence in disordered materials. **Cerâmica** v. 50, p. 138–144, 2004.

CORNELL R.M. SCHWERTMANN U. **The Iron Oxide**. 2. ed. [s.l.] WILEY-VCH GmbH & Co. kGaA, 2003.

DEBNATH, S. et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids X-ray diffraction analysis for the determination of elastic properties of zinc- with the determination of ionic radii , bond lengths , and hopping lengths. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, v. 134, n. July 2018, p. 105–114, 2019.

DENG, J. H. et al. Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 189–200, 2013.

DEOTALE, A. J.; NANDEDKAR, R. V. ScienceDirect Correlation between Particle Size , Strain and Band Gap of Iron Oxide Nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 6, p. 2069–2076, 2016.

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

DHIMAN, M. et al. on the structural , magnetic and catalytic properties of substituted Co – Mn ferrites synthesized by sol – gel route. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, p. 831–843, 2017.

DHIMAN, M. et al. Augmenting the photocatalytic performance of cobalt ferrite via change in structural and optical properties with the introduction of different rare earth metal ions. **Ceramics International**, v. 45, n. 3, p. 3698–3709, 2019.

DOU, R. et al. Manganese doped magnetic cobalt ferrite nanoparticles for dye degradation via a novel heterogeneous chemical catalysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, n. March 2019, p. 122181, 2020.

FAN, G.; TONG, J.; LI, F. Visible-Light-Induced Photocatalyst Based on Cobalt-Doped Zinc Ferrite Nanocrystals. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 13639–13647, 2012.

FARHADI, S.; SIADATNASAB, F. Synthesis and structural characterization of magnetic cadmium sulfide and cobalt ferrite nanocomposite , and study of its activity for dyes degradation under ultrasound. **Journal of Molecular Structure**, v. 1123, p. 171–179, 2016.

GAIKWAD, P. V. et al. Magneto-structural properties and photocatalytic performance of sol-gel synthesized cobalt substituted Ni–Cu ferrites for degradation of methylene blue under sunlight. **Physica B: Condensed Matter**, v. 554, n. September 2018, p. 79–85, 2019.

GIRAY, S.; HAKAN, M.; AKARSU, S. Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater. **Sustainable Environment Research**, v. 28, n. 4, p. 165–170, 2018.

GUO, X.; WANG, D. Journal of Environmental Chemical Engineering Photo-Fenton degradation of methylene blue by synergistic action of oxalic acid and hydrogen peroxide with NiFe₂O₄ hollow nanospheres catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102814, 2019.

GÜRSES, A. Sustainable colorants. In: SHAHID-UL-ISLAM; BUTOLA, B. (Ed.). **The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology**. 1. ed. turkey: Elsevier Ltd., 2019. p. 21–55.

HAI, N. H. et al. Crystallization process and magnetic properties of amorphous iron oxide nanoparticles. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 34, p. 345002, 2011.

HAN, F. et al. Photocatalytic degradation of azo dye acid orange 7 using different light sources over Fe³⁺-doped TiO₂ nanocatalysts. **Environmental Technology and Innovation**, v. 12, p. 27–42, 2018.

HAN, J. et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Heterogeneous sonocatalytic degradation of an anionic dye in aqueous solution using a magnetic lanthanum dioxide carbonate-doped zinc ferrite- reduced graphene oxide nanostructure. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 182, n. June, p. 109396, 2019.

HAO, R. et al. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 137–145, 2012.

HASSANI, A. et al. Enhanced removal of basic violet 10 by heterogeneous sono-Fenton process using magnetite nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2017.

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

HIDAYAH, N. et al. Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites : Synthesis , properties , and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes. **Composites Part B**, v. 162, n. December 2018, p. 538–568, 2019.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

HONG, Y. et al. Sol – gel synthesis of visible-light-driven $Ni_{(1-x)}Cu_xFe_2O_4$ photocatalysts for degradation of tetracycline. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 1477–1486, 2015.

JAAFARZADEH, N. et al. The performance study on ultrasonic/ Fe_3O_4/H_2O_2 for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, n. 2017, 2018.

KAPOOR, S. et al. Emergence of bismuth substituted cobalt ferrite nanostructures as versatile candidates for the enhanced oxidative degradation of hazardous. *New J. Chem*, v.42, p. 12–15, 2018.

KEFENI, K. K. et al. Materials Science & Engineering C Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity. **Materials Science & Engineering C**, v. 107, n. September 2019, p. 110314, 2020.

KEFENI, K. K.; MAMBA, B. B.; MSAGATI, T. A. M. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 399–422, 2017.

KIM, J. R. et al. Magnetised nanocomposite mesoporous silica and its application for effective removal of methylene blue from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 153, p. 67–75, 2015.

KOZLOVSKIY, A. L. et al. Study of phase transformations, structural, corrosion properties and cytotoxicity of magnetite-based nanoparticles. **Vacuum**, v. 163, n. February, p. 236–247, 2019.

LI, X. et al. Journal of Colloid and Interface Science A general , one-step and template-free synthesis of sphere-like zinc ferrite nanostructures with enhanced photocatalytic activity for dye degradation. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 358, n. 1, p. 102–108, 2011.

LI, X. et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids Synergistic effect of efficient adsorption g-C₃N₄ / ZnO composite for photocatalytic property. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, v. 75, n. 3, p. 441–446, 2014.

LIMA, F. O.; BEZERRA, A. S. Flavonoides e radicais livres. **Disciplinarum Scientia**, v.1. p. 111–124, 2012.

LIU, X. et al. Significantly enhanced photocatalytic performance of CdS coupled WO₃ nanosheets and the mechanism study. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 241, p. 243–250, 2014.

LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, 2007.

MARTINEZ-BOUBETA, C.; SIMEONIDIS, K. Magnetic Nanoparticles for Water Purification. In: THOMAS, S. et al. (Ed.). **Nanoscale Materials in Water Purification**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2019. p. 521–552.

MASUNGA, N. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis , magnetic properties and application in water treatment : Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103179, 2019.

MENG, Q. et al. One-pot synthesis of Fe₂O₃ loaded SiO₂ hollow particles as effective visible light photo-Fenton catalyst. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 722, p. 8–16, 2017.

MIRZA, I. M. et al. A study of dielectric , optical and magnetic characteristics of maghemite nanocrystallites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 164, p. 183–187, 2015.

NAIK, M. M. et al. Multifunctional properties of microwave-assisted bioengineered nickel doped cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, p. 578–595, 2019a.

NAIK, M. M. et al. Nano-Structures & Nano-Objects Green synthesis of zinc doped cobalt ferrite nanoparticles : Structural , optical , photocatalytic and antibacterial studies. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 19, p. 100322, 2019b.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 65, p. 201–222, 2018.

NISTICÒ, R. Magnetic materials and water treatments for a sustainable future. **Research on Chemical Intermediates**, v. 43, n. 12, p. 6911–6949, 2017.

NIZAMUDDIN, S. et al. Chapter 17 - Iron Oxide Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals and Dyes From Wastewater. In: THOMAS, S. et al. (Ed.). **Nanoscale Materials in Water Purification**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2019. p. 447–472.

OLIVEIRA, L. C. A. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

OLIVEIRA, M. C. et al. Flow injection spectrophotometric system for hydrogen peroxide monitoring in photo-Fenton degradation processes. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 188–190, 2001.

OZTURK, E. et al. Minimization of Water and Chemical Use in a Cotton/Polyester Fabric Dyeing Textile Mill. **Journal of Cleaner Production**, 2016.

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

PAVIA, D. L. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

RAMIMOGHADAM, D. et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 368, p. 207–229, 2014.

RUALES-LONFAT, C. et al. Environmental Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection : A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 166–167, p. 497–508, 2015.

SANTHOSH, C. et al. **Chapter 16 - Iron Oxide Nanomaterials for Water Purification**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

SAVUNTHARI, K. V.; SHANMUGAM, S. the photocatalytic degradation of bisphenol A. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** n.3, 2019.

SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties , synthesis methods and applications of maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, n. November 2016, p. 74–81, 2017.

SINGH, C. et al. Beading of cobalt substituted nickel ferrite nanoparticles on the surface of carbon nanotubes : a study of their synthesis mechanism, structure, magnetic, optical and their application as photocatalyst. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 3595–3604, 2015a.

SINGH, C. et al. Synthesis of zinc substituted cobalt ferrites via reverse micelle technique involving in situ template formation : A study on their structural, magnetic, optical and catalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 156, p. 188–197, 2015b.

SINGH, S.; SINGHAL, S. Transition metal doped cobalt ferrite nanoparticles : Efficient photocatalyst for photodegradation of textile dye. **Materials Today: Proceedings**, v. 14, p. 453–460, 2019.

SIVARAM, N. M.; GOPAL, P. M.; BARIK, D. Toxic Waste From Textile Industries. In: BARIK, D. (Ed.). **Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2019. p. 43–54.

STOJANOVIC, B. D.; DZUNUZOVIC, A. S.; ILIC, N. I. **Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

TAFFA, D. H. et al. Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites ($M_xFe_{3-x}O_4$) for water splitting. **Journal of Photonics for Energy**, v. 7, n. 1, p. 012009:1-25, 2016.

TANVEER A. GADHI, S. Single BiFeO₃ and mixed BiFeO₃/Fe₂O₃/Bi₂Fe₄O₉ ferromagnetic photocatalysts for solar light driven water oxidation and dye pollutants degradation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2018.

TATARCHUK, T. R. et al. Effect of cobalt substitution on structural, elastic, magnetic and optical properties of zinc ferrite nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, 2017.

TEJA, A. S.; KOH, P. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, n. 1–2, p. 22–45, 2009.

VIKRANT, K. et al. Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges. **Bioresource Technology**, v. 253, n. January, p. 355–367, 2018.

VINOSHA, P. A. et al. Investigation on zinc substituted highly porous improved catalytic activity of NiFe₂O₄ nanocrystal by co-precipitation method. **Materials Research Bulletin**, v. 101, n. December 2017, p. 190–198, 2018.

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal of Hazardous Materials**, n. April, p. 0–1, 2018.

WANG, C.; LIU, H.; SUN, Z. Heterogeneous Photo-Fenton Reaction Catalyzed by Nanosized Iron Oxides for Water Treatment. v. 2012, n. 1, 2012.

WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 251–325, 2012.

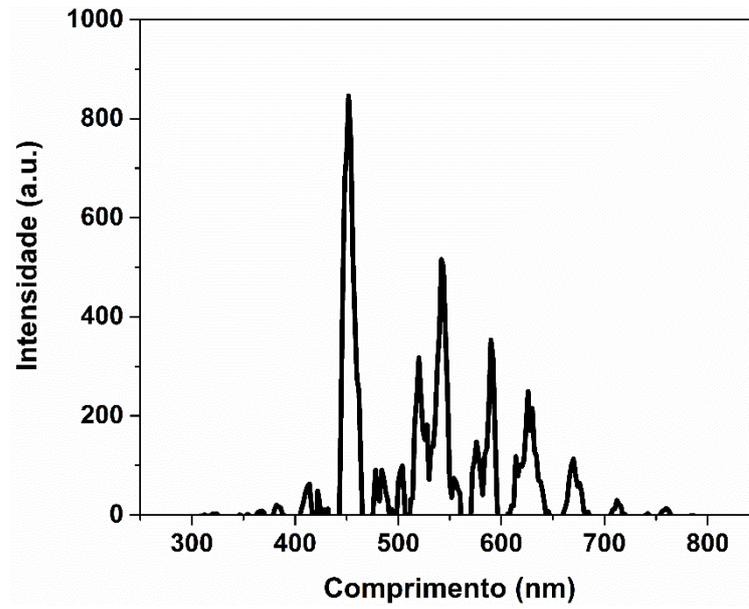
WANG, N. et al. Influence of metal oxide nanoparticles concentration on their zeta potential. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 407, p. 22–28, 2013.

WU, W.; ROY, V. A. L. Recent progress in magnetic iron oxide – semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts. v. 7, p. 38–58, 2015.

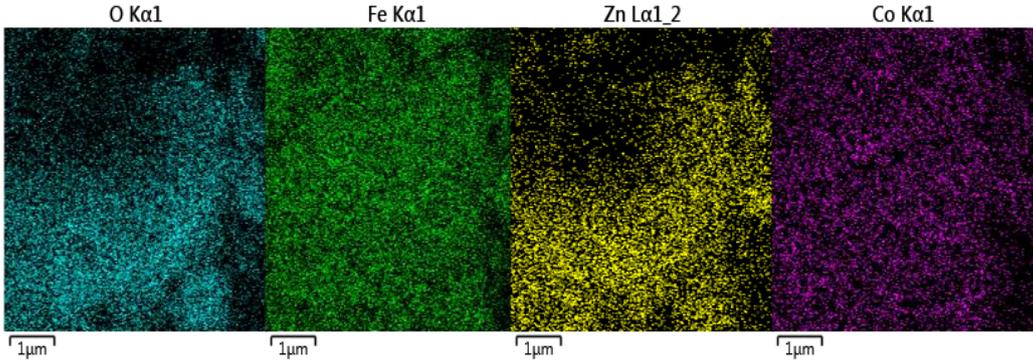
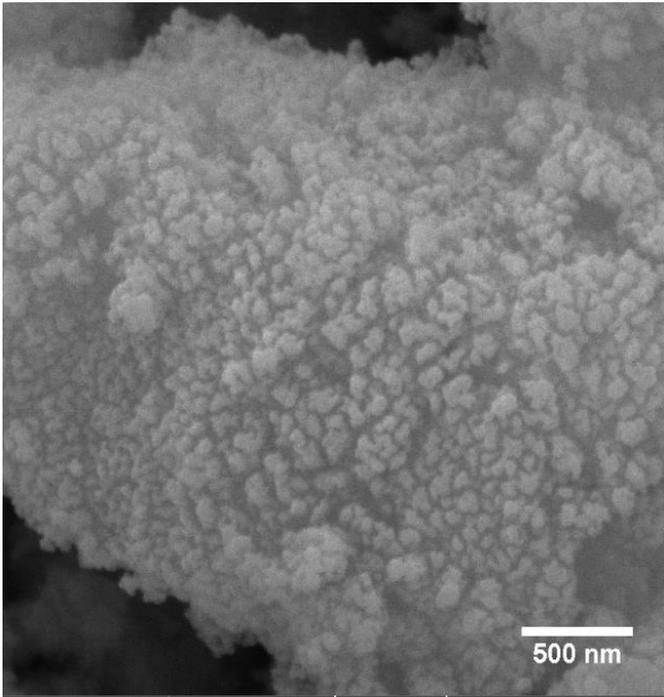
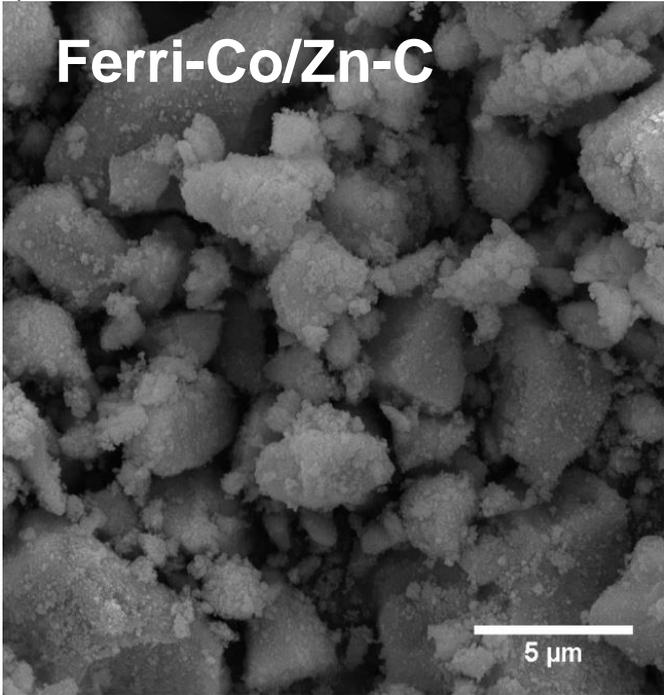
XIE, X. et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Comparative study of antiestrogenic activity of two dyes after Fenton oxidation and biological degradation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 164, n. February, p. 416–424, 2018.

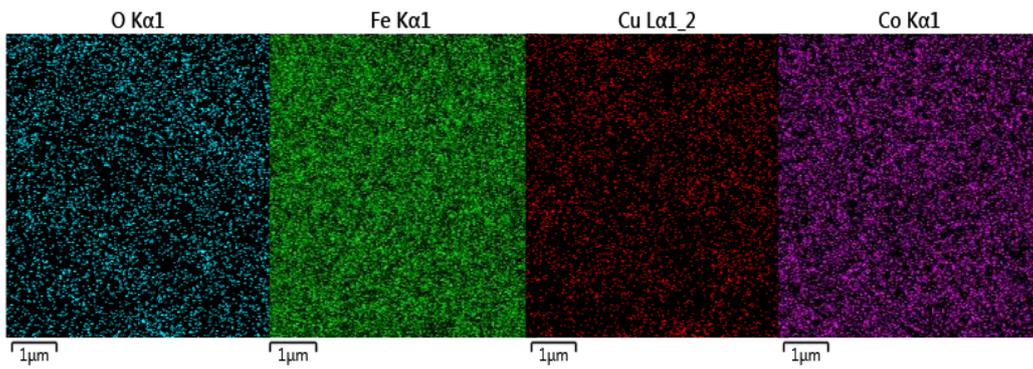
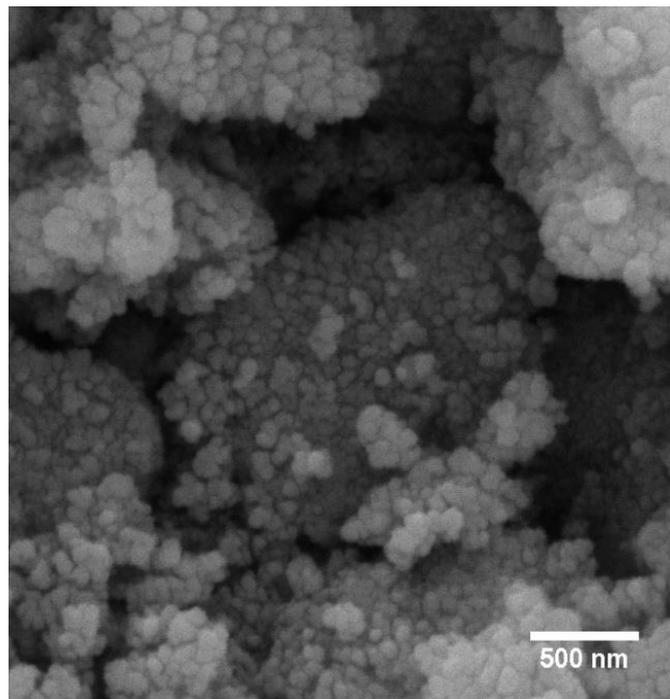
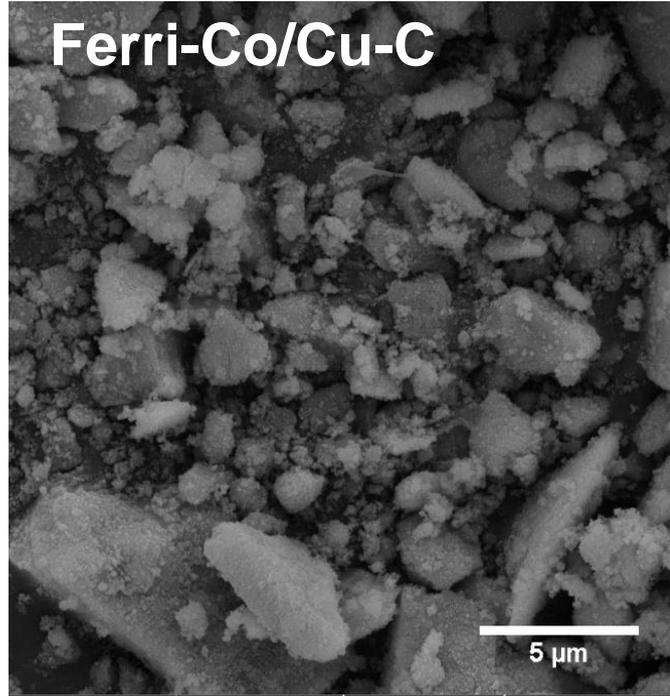
YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

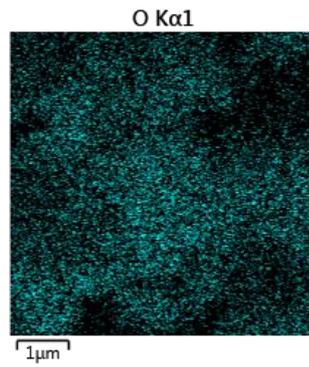
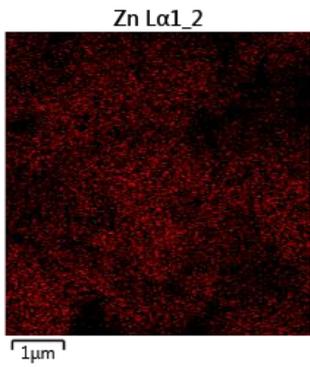
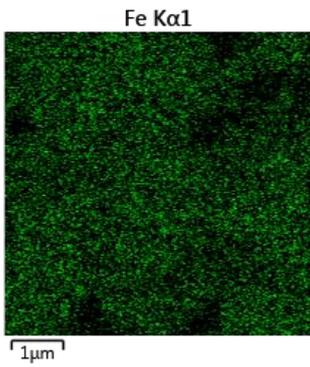
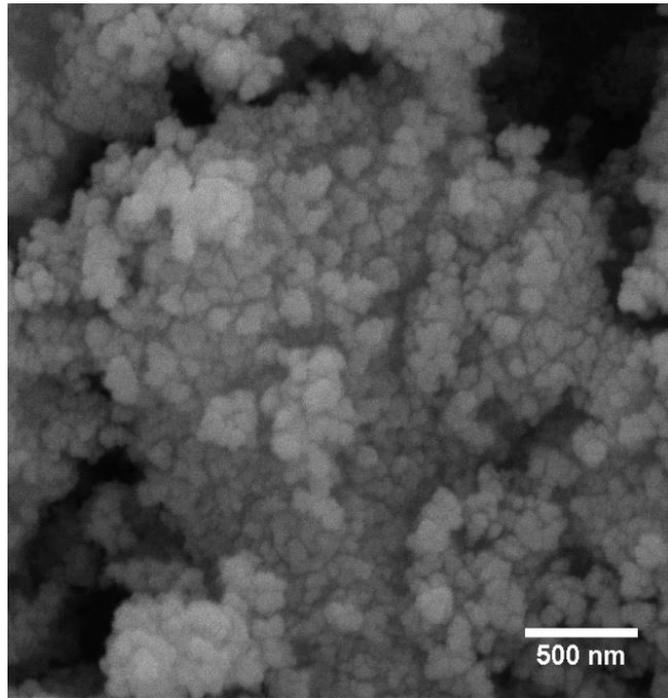
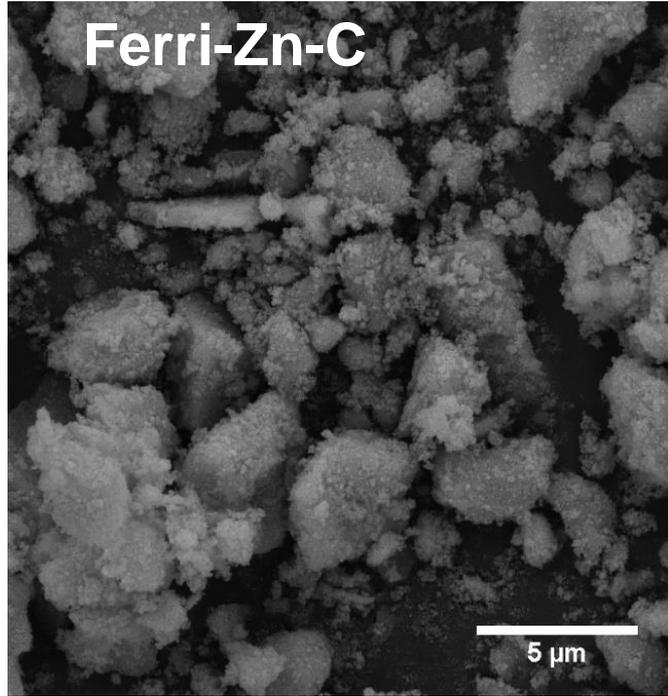
APÊNDICE A - Espectro de emissão da lâmpada de LED 14 W.

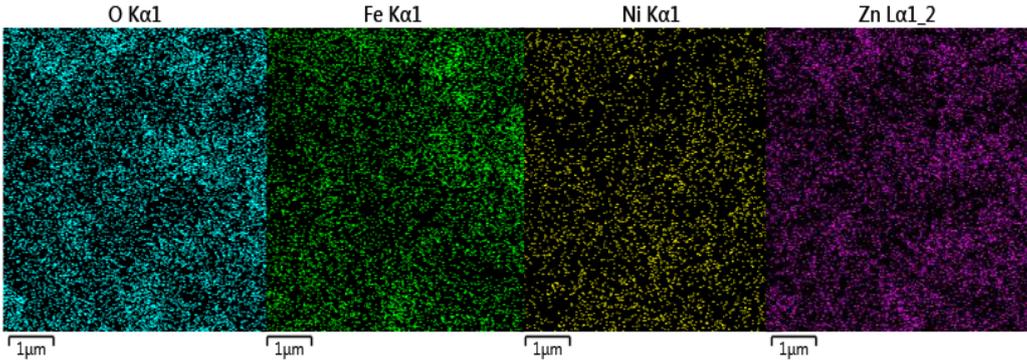
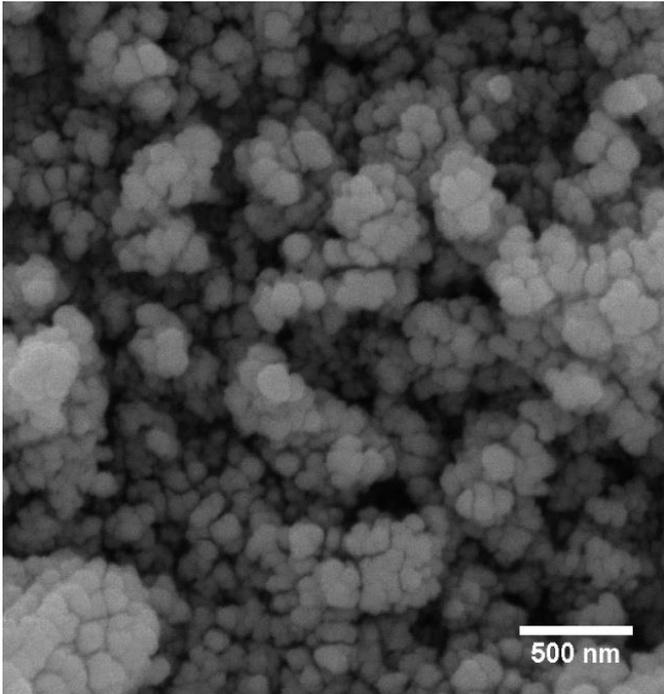
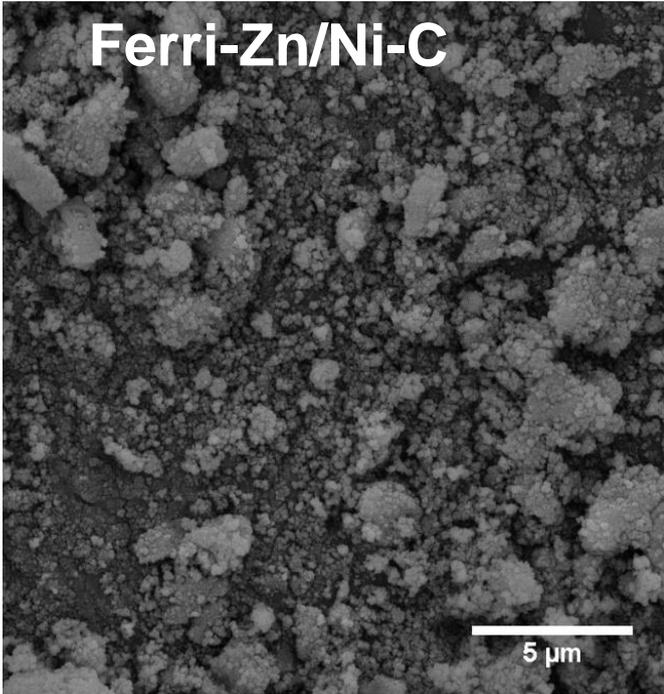


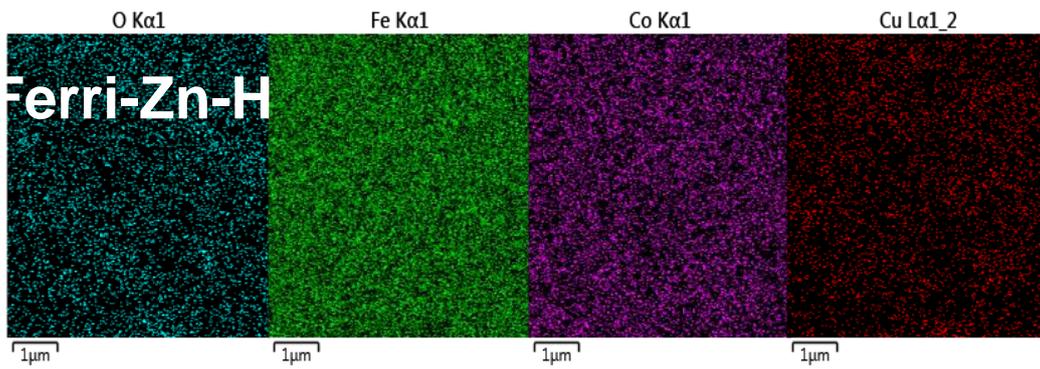
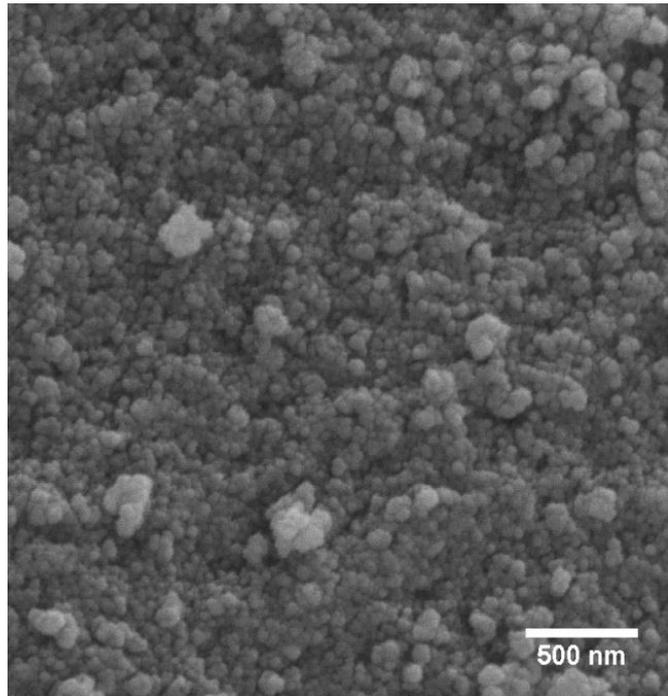
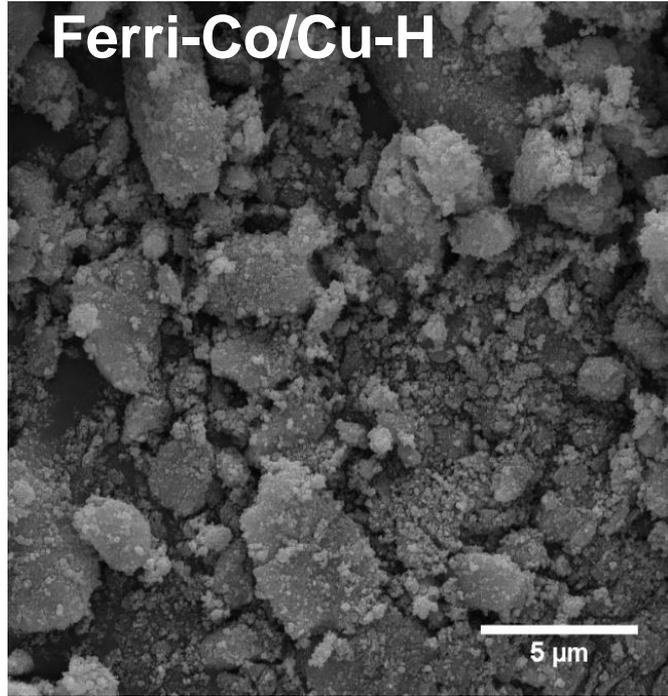
APÊNDICE B - Micrografias das amostras de ferritas com magnificações de 10.000 e 70.000 vezes e mapeamento elemental por EDS.

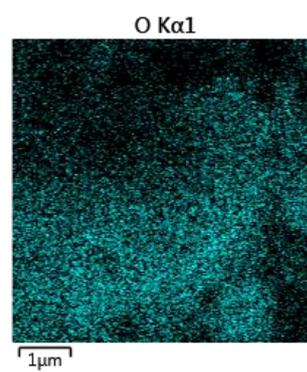
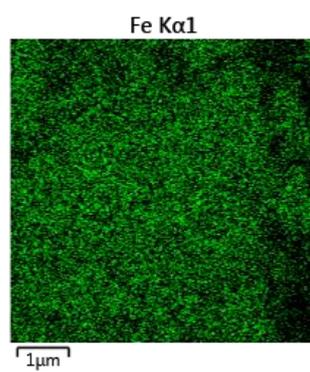
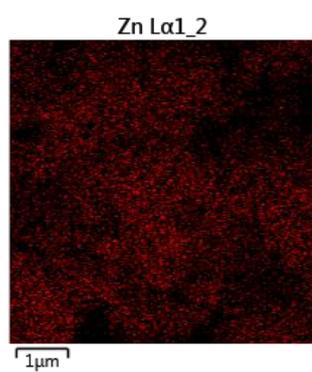
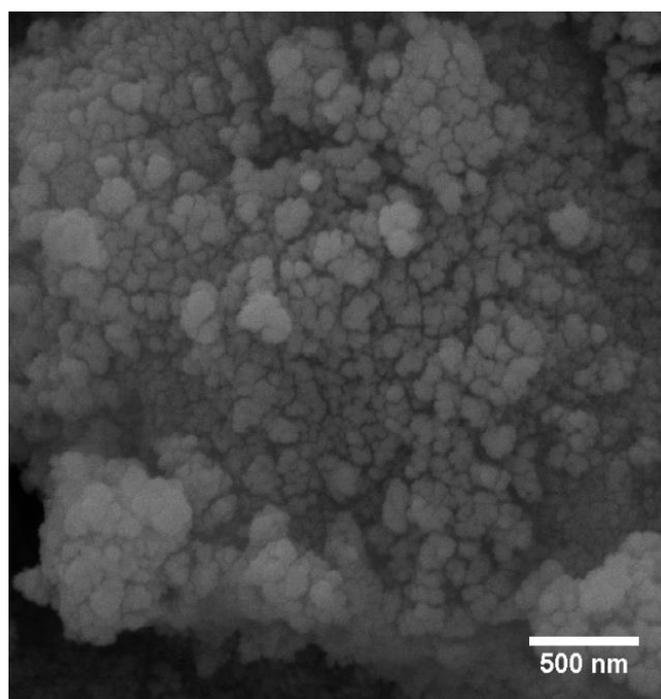
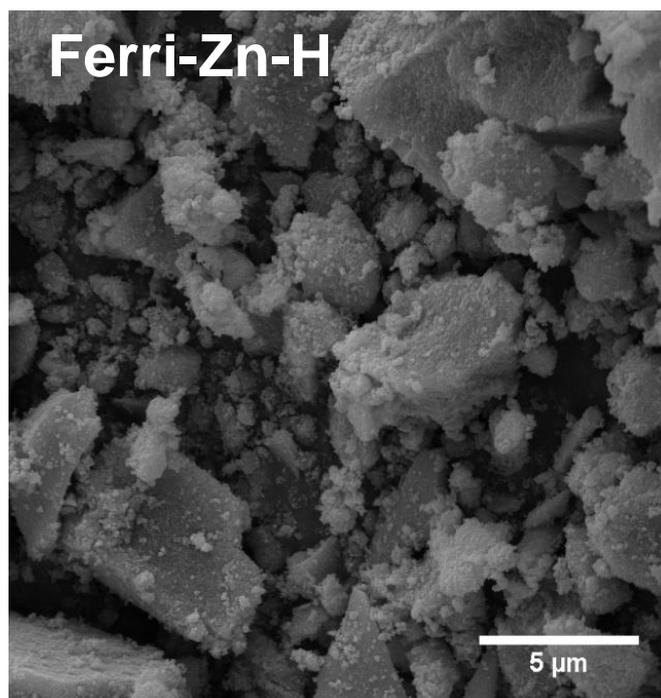


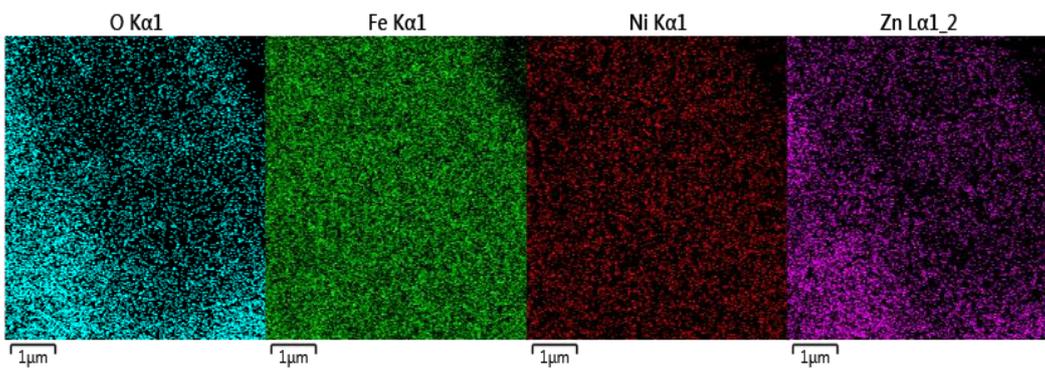
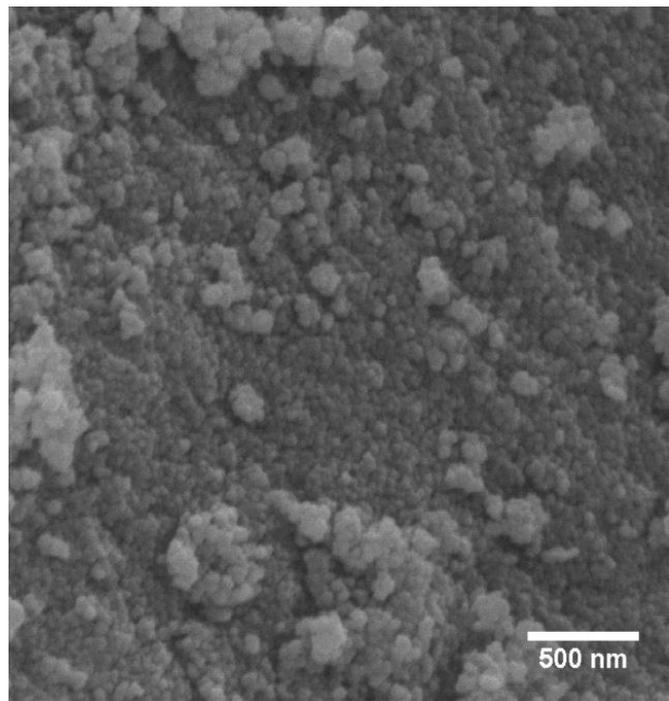
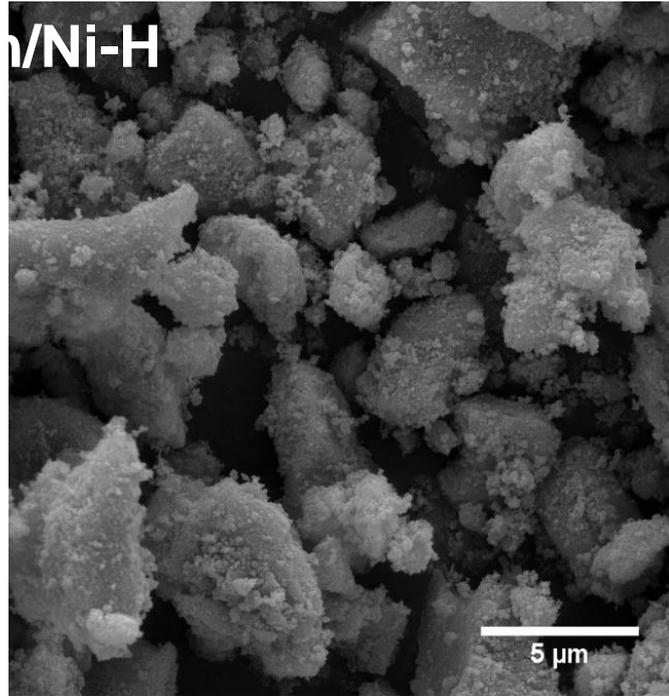






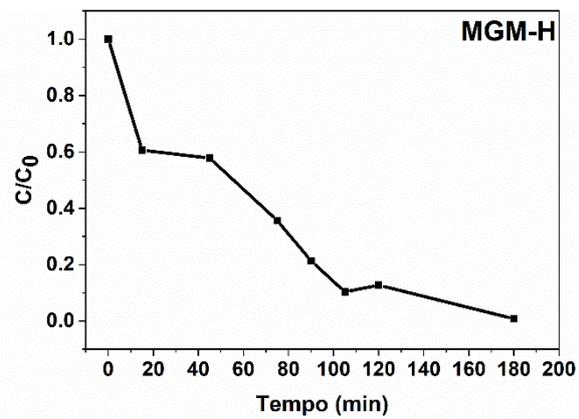
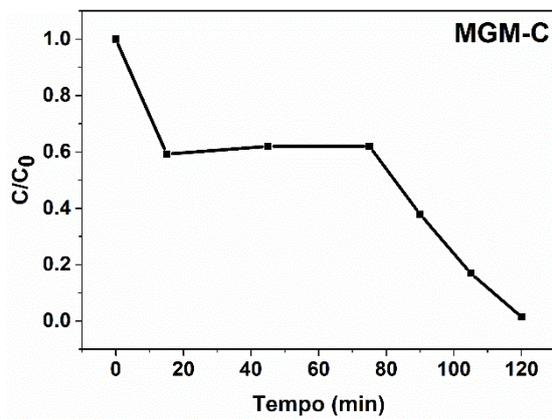






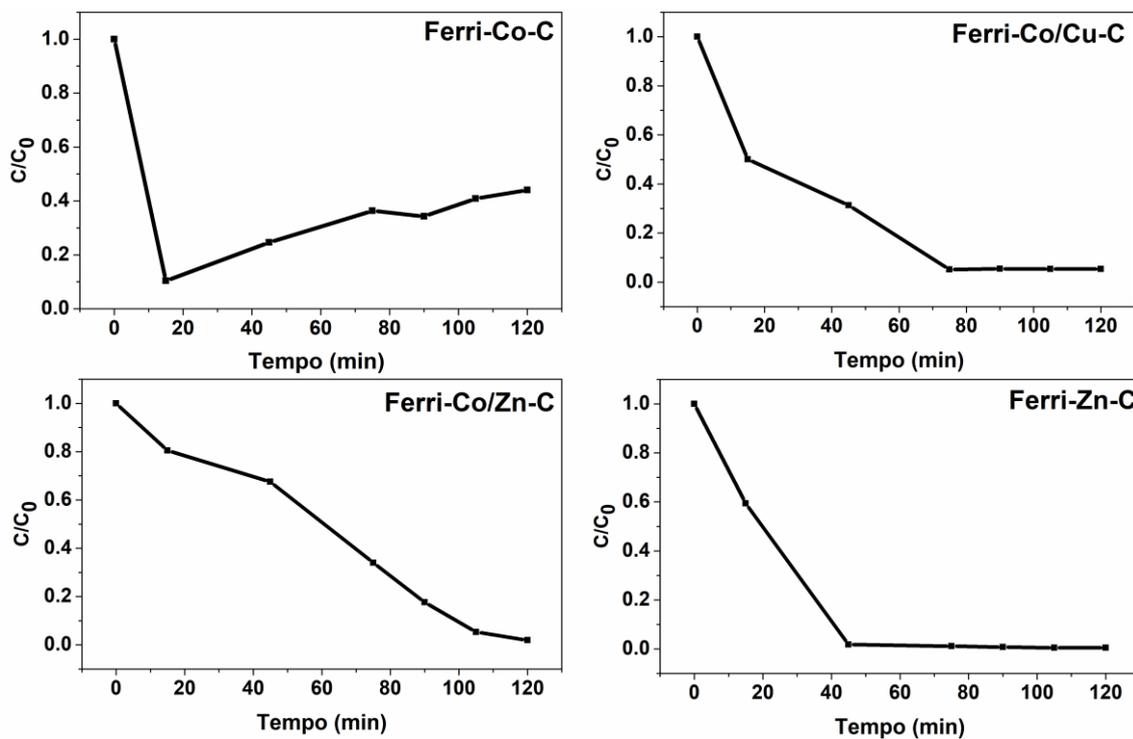
Fonte: A autora.

APÊNDICE C - Gráfico do monitoramento da concentração do corante após a degradação com as amostras de maghemita.



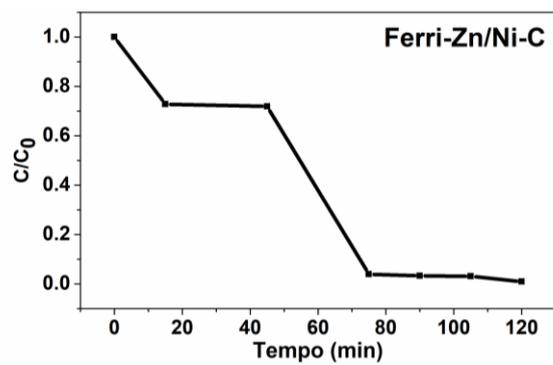
Fonte: A autora.

APÊNDICE D - Gráfico do monitoramento da concentração do corante após a degradação com as amostras de ferritas obtidas por coprecipitação. (continua)

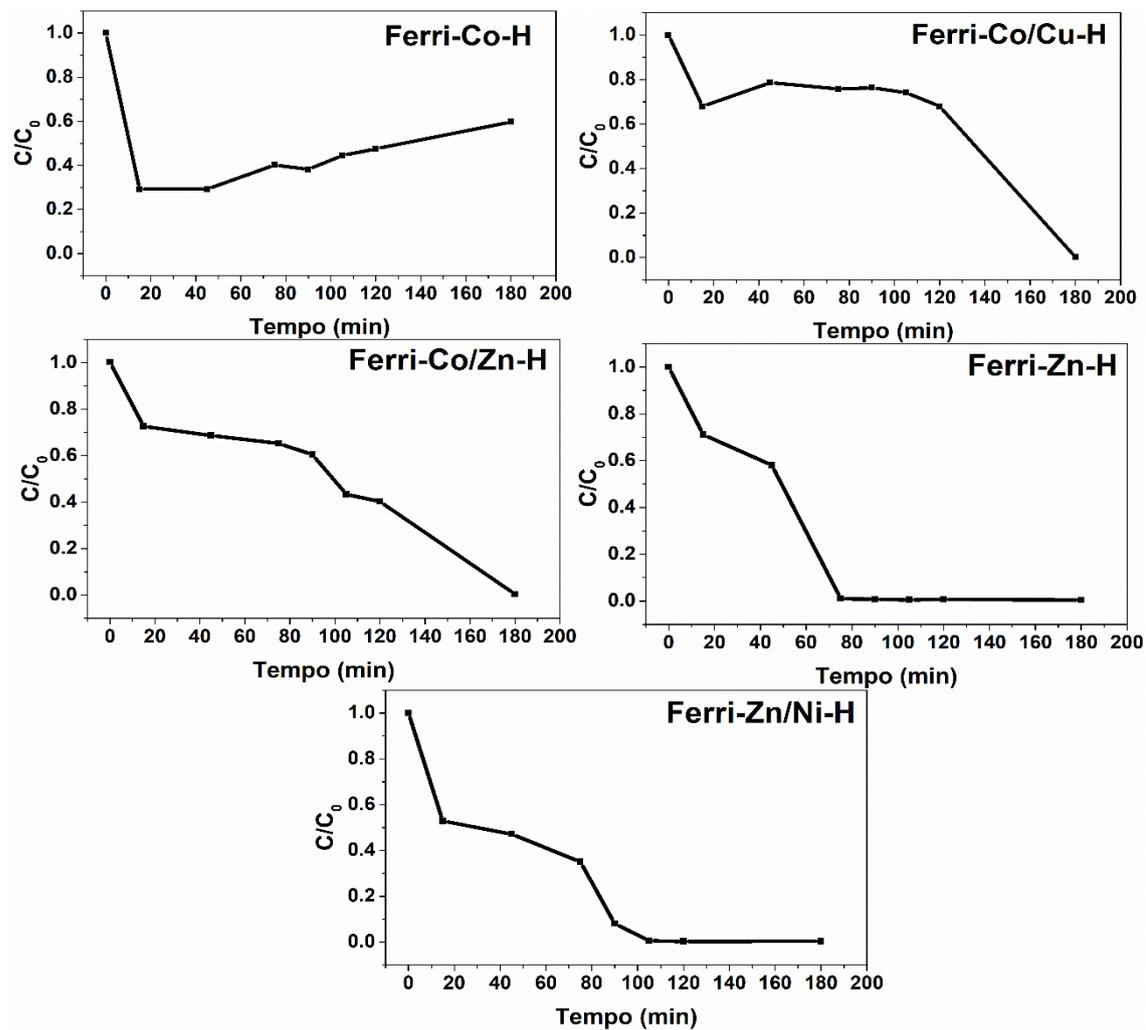


Fonte: A autora.

APÊNDICE D - Gráfico do monitoramento da concentração do corante após a degradação com as amostras de ferritas obtidas por coprecipitação (conclusão)



APÊNDICE E - Gráfico do monitoramento da concentração do corante após a degradação com as amostras de ferritas obtidas por hidrotermal.



Fonte: A autora.