

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Departamento de Engenharia Química

G
E
Q



**Trabalho de Conclusão de
Curso**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR
ÓXIDO MISTO DE ZINCO E FERRO PARA
DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL VIA
PROCESSO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO**

Jhonatan Douglas Moura de Oliveira

*Orientador: Profº Drº José Geraldo Pacheco
de Andrade Filho*

*Co-orientadora: M.^a Ana Paula Cipriano de
Arcanjo*

Recife/PE

2019

JHONATAN DOUGLAS MOURA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR ÓXIDO
MISTODE ZINCO E FERRO PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTE
TÊXTIL VIA PROCESSO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
a Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial à
obtenção do grau Bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo Pacheco de
Andrade Filho

Co-orientadora: M.^a Ana Paula Cipriano de
Arcanjo

Recife
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Oliveira, Jhonatan Douglas Moura de.

Síntese e caracterização de catalisador óxido misto de zinco e ferro para degradação de corante têxtil via processo foto-fenton heterogêneo / Jhonatan Douglas Moura de Oliveira. - Recife, 2019. 59 p : il., tab.

Orientador(a): José Geraldo Pacheco de Andrade Filho

Cooorientador(a): Ana Paula Cipriano de Arcanjo

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2019.

Inclui referências, apêndices.

1. Catalisador heterogêneo. 2. Cinética. 3. Efluente têxtil. 4. Lixiviação. I. Andrade Filho, José Geraldo Pacheco de . (Orientação). II. Arcanjo, Ana Paula Cipriano de. (Coorientação). III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família, em especial aos meus pais Jonas Luiz de Oliveira e Rosilda Maria Moura de Oliveira e à minha irmã Thially Moura de Oliveira pelo incentivo e apoio em todas as fases da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por ser a minha Fonte de inspiração e força.

Aos meus pais e familiares por todo carinho e apoio nos momentos bons e ruins.

À Universidade Federal de Pernambuco, pela oportunidade de proporcionar conhecimento e espaço para desenvolvimento teórico e prático na área de Engenharia Química.

Aos meus amigos e colegas de graduação pelo companheirismo e amizade em meio às alegrias e dificuldades durante o curso.

Ao professor José Geraldo, pelo apoio, dedicação, orientação e confiança depositada em minha pessoa.

A todos os amigos do Laboratório de Tecnologias Limpas pela amizade e ajuda.

Aos membros da banca examinadora.

RESUMO

O estado de Pernambuco apresenta o segundo maior pólo têxtil do Brasil, onde se tem verificado contaminação de corpos hídricos por efluentes industriais contendo corante têxtil. Esses compostos são recalcitrantes porque não são completamente removidos pelos processos tradicionais físico-químicos e biológicos. O objetivo deste trabalho foi investigar o desempenho do catalisador heterogêneo de óxido de zinco e ferro na degradação do corante têxtil Remazol Black 5 (RB5). O catalisador foi sintetizado com razão molar de ($\text{Fe}^{+3}/\text{Zn}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$) igual a 0,31 pelo método de co-precipitação. O material foi secado, calcinado a 500°C e submetido a análises de caracterização por análise química, difração de raios-X (DRX), infravermelho médio por Transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e análise textural. Foi realizado um planejamento fatorial de experimentos, variando-se a concentração de H_2O_2 ($3,2 - 12,9 \text{ mmol.L}^{-1}$) e de catalisador ($0,4 - 1,0 \text{ g.L}^{-1}$), com uso de luz solar artificial em reator batelada. O melhor resultado obtido foi 100% de degradação do corante e 77,2% de conversão de TOC, após 45 minutos usando as seguintes condições: $\text{pH} \sim 3$, concentração de catalisador = $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e concentração de H_2O_2 6 mmol.L^{-1} . O modelo cinético que melhor se adequou à reação estudada foi o de Langmuir-Hinshelwood (L-H) com $R^2 = 0,9939$, constante cinética $k_{\text{LH}} = 43,1 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e constante de equilíbrio adsorção/dessorção $K_L = 3,31 \times 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}$. No final do processo, o ferro lixiviado do catalisador correspondeu a $2,5 \text{ mgFe.Kg}^{-1}$ na solução aquosa. Após cinco ciclos de reação com o mesmo catalisador, a degradação foi 98% e conversão de TOC 77,5%, com lixiviação de ferro de $1,1 \text{ mgFe.Kg}^{-1}$ na solução. O custo total anual de operação foi R\$ 6.071.686,12.

Palavras-chaves: Catalisador heterogêneo. Cinética. Efluente têxtil. Lixiviação.

ABSTRACT

The State of Pernambuco presents the second largest textile pole in Brazil, where it has been observed contamination of water bodies by industrial effluents containing textile dye. These compounds are recalcitrant because they are not completely removed by traditional physico-chemical and biological processes. The objective of this work was to investigate the performance of heterogeneous zinc and iron oxide as a catalyst for the degradation of Remazol Black 5 (RB5) textile dye. The catalyst was synthesized with a molar ratio of ($\text{Fe}^{+3}/\text{Zn}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$) equal to 0.31, by the co-precipitation method. The material was dried, calcined at 500°C and subjected to characterized by chemical analysis, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR-MIR), thermogravimetric analysis and textural analysis. A factorial experimental design was performed, varying the concentration of H_2O_2 (3.2 - 12.9 mmol.L^{-1}) and of the catalyst (0.4 - 1.0 g.L^{-1}) using artificial sun light and pH $\sim$ 3 in a batch reactor. The best result was 100% of dye degradation and 77,2% of TOC conversion, after 45 minutes using the following conditions: pH = 3, catalyst concentration = 0.5 g.L^{-1} and H_2O_2 concentration = 6 mmol.L^{-1} of H_2O_2 . The kinetic model that best fit the data was the Langmuir-Hinshelwood (L-H) with $R^2 = 0,9939$, with kinetic constant $k_{\text{LH}} = 43,1 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ and adsorption/desorption equilibrium constant $K_{\text{L}} = 3,3 \times 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}$. At the end of the process, the iron leached from the catalyst corresponded to 2,5 mg Fe.kg^{-1} in the aqueous solution. After five reaction cycles using the same catalyst, dye degradation was 98% and TOC conversion was 77,5%, with iron leaching of 1,1 mgFe.kg^{-1} in the solution. The total annual cost of operation was R\$ 6.071.686,12.

Keywords: Heterogeneous catalyst. Kinetics. Textile effluents. Leaching.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Materiais e equipamentos utilizados	22
Tabela 2	Concentrações de H_2O_2 e catalisador usado nos experimentos.	26
Tabela 3	Análise química em triplicata	30
Tabela 4	Dados obtidos para cálculo cinético de Langmuir-Hinshelwood.	41
Tabela 5	Dados obtidos para cálculo cinético de pseudo 1º e 2º ordens.	42
Tabela 6	Cálculo geral do capital de custo.	46
Tabela A1	Dados obtidos para a curva analítica	57

LISTAS DE FÍGURAS

Figura 1	Representação molecular do corante RB5	12
Figura 2	Representação esquemática de um removedor de lodo circular	14
Figura 3	Fluxograma típico de flotação de efluentes industriais	15
Figura 4	Representação de uma partícula de um semiconductor	17
Figura 5	Diagrama de Pourbaix para o ferro	18
Figura 6	Ciclo de reação para processo foto-Fenton	20
Figura 7	Estrutura da Hidrotalcita	20
Figura 8	Esquema do aparato montado para síntese do catalisador	23
Figura 9	Aparato montado para teste fotocatalítico.	27
Figura 10	Difratograma do material precursor.	31
Figura 11	Difratograma do material calcinado.	31
Figura 12	Espectro FTIR-MIR do material precursor.	32
Figura 13	Espectro FTIR-MIR do material ZnFe calcinado.	33
Figura 14	Curvas de TG e DTG de ZnFe sintetizado.	33
Figura 15	Distribuição de diâmetro de poros do ZnFe calcinado à 500°C.	35
Figura 16	Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ .	35
Figura 17	Degradação do corante RB5 com 0,4 g.L ⁻¹ de ZnFe e diferentes concentrações de H ₂ O ₂ .	36
Figura 18	Degradação do corante RB5 com 6,4 mmol.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ e diferentes concentrações de catalisador.	37
Figura 19	Superfície resposta da degradação do corante RB5 em 30 minutos.	38
Figura 20	Gráfico comparativo do ponto ótimo com as demais concentrações.	39
Figura 21	Gráfico pH _i versus ΔpH do ZnFe.	40
Figura 22	Curva cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H).	41
Figura 23	Curva cinética de pseudo-primeira ordem.	42
Figura 24	Curva cinética de pseudo-segunda ordem.	43
Figura 25	Reuso de ZnFe na degradação do corante RB5 com 0,5 g.L ⁻¹ de catalisador e 6 mmol.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ .	44
Figura 26	Gráfico de custos para tratamento de volume anual.	48
Figura B1	Curva analítica para o corante RB5.	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Absorbância
ATR	Attenuated Total Reflectance
b	Caminho óptico
BET	Brunauer Emmelt Teller
c	Concentração
C_A	Concentração de analito em um tempo t
C_{A0}	Concentração inicial de analito
CH	Cavitação hidrodinâmica
d	Distância interplanar do cristal
DRX	Difração de Raio-X
DTG	Derivada termogravimétrica
E^0	Potencial padrão de oxidação
E_{bg}	Energia band gap
Fe(II)	Óxido ferroso
Fe(III)	Óxido férrico
HDLs	Hidróxido Duplo Lamelares
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
H_2O	Água
k	Constante de velocidade
k_{LH}	Constante cinética Langmuir-Hinshelwood
K_L	Constante de equilíbrio adsorção/dessorção
I	Radiação que passa pela amostra do analito
I_0	Radiação que passa pelo branco
O_2	Oxigênio
O_3	Ozônio
pH _i	pH inicial
POA	Processo Oxidativo Avançado
RB5	Remazol Black 5
T	Transmitância
t	Tempo
TG	Termogravimetria
TOC	Teor Orgânico de Carbono Total
UV	Ultravioleta
UV/Vis	Espectrometria Molecular na região do Ultravioleta-Visível
ZnFe	Óxidos mistos de zinco e ferro
ϵ	Absortividade molar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	FUNDAMENTAÇÃO	12
2.1	CORANTE TÊXTIL	12
2.2	REMAZOL BLACK 5 (RB5)	12
2.3	TRAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	13
2.3.1	Gradeamento	13
2.3.2	Peneiramento	13
2.3.3	Sedimentação	13
2.3.4	Filtração	14
2.3.5	Flotação	15
2.3.6	Lodos ativados	15
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	16
2.4.1	Fotocatálise	16
2.4.2	Ozonização	17
2.4.3	Fenton	18
2.4.4	Foto-Fenton	19
2.5	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	20
2.5.1	Hidrotalcitas	20
2.5.2	Espinélios – Óxidos Mistos.....	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	23
3.1.1	Síntese do material	23
3.1.2	Caracterização do material	24
3.1.2.1	<i>Análise Química</i>	<i>24</i>
3.1.2.2	<i>Difração de Raios-X</i>	<i>24</i>
3.1.2.3	<i>Infravermelho</i>	<i>25</i>
3.1.2.4	<i>Análise Termogravimétrica</i>	<i>25</i>
3.1.2.5	<i>Análise Textural</i>	<i>25</i>
3.2	TESTE DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL RB5.....	26
3.2.1	Espectrometria UV-visível	27
3.3	PONTO DE CARGA ZERO	28
3.4	MODELO CINÉTICO	28

3.5	REUSO DO CATALISADOR	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	30
4.1.1	Análise Química	30
4.1.2	Difração de Raios-X	30
4.1.3	Infravermelho	32
4.1.4	Análise Termogravimétrica	33
4.1.5	Análise Textural	34
4.2	EFICIÊNCIA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL RB5	36
4.3	PONTO DE CARGA ZERO	40
4.4	MODELO CINÉTICO	41
4.5	REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR	44
4.6	ANÁLISE DE CUSTOS	45
5.	CONCLUSÕES	49
	REFERÊNCIAS	50
	APÊNDICES	56

1 INTRODUÇÃO

Os corantes são compostos orgânicos que podem ser classificados quanto a sua estrutura química em: reativos, diretos, azoicos, ácidos (aniônicos), sulfurosos, dispersos, pré-metalizados e básicos (catiônicos) (FLECK; TAVARES; EYNG, 2013).

Corantes têxteis do tipo azo são compostos de estruturas formadas por ligações duplas entre nitrogênio e uma espécie cromófora do azo corante (AMORIM *et al.*, 2013). Devi *et al.* (2009) afirmam que os produtos resultantes da degradação destes compostos podem causar problemas de saúde nas pessoas que venham a consumir água contendo esses compostos.

Os processos convencionais de tratamento de efluentes contendo contaminantes orgânicos incluem os biológicos, filtração, flotação e coagulação (HOMEM; SANTOS, 2011). Contudo, esses processos não são capazes de remover completamente os micropoluentes e poluentes orgânicos, tais como fármacos e corantes têxteis, respectivamente (GURKAN *et al.*, 2012; PEIXOTO, MARINHO E RODRIGUES, 2013). Processos complementares precisam ser aplicados para remoção completa dos contaminantes. Os processos oxidativos avançados (POAs) representam um grupo de processos que podem ser usados como pré ou pós-tratamento dos processos convencionais. Eles se baseiam na geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) com alto poder oxidante e não seletivo. Os processos Fenton, o foto-Fenton (homogêneo e heterogêneo), a fotocatalise, a fotólise (UV), o foto-Fenton like e a ozonização (O_3) são processos oxidativos avançados mais comuns para a geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (BABUPONNUSSAMI; MUTHUKURMAR, 2014; DIAS *et al.*, 2016; HOMEM; SANTOS, 2011; MOLINA *et al.*, 2012; POURAN; RAMAN; DAUD, 2014).

Tendo em vista este trabalho, destaca-se como objetivo geral avaliar a degradação do corante Remazol Black 5 mediante uso de catalisador heterogêneo de óxidos mistos de zinco e ferro (em pH 3.0) na presença de H_2O_2 e da luz solar artificial em reator batelada inserido em uma caixa de reação fotocatalítica e como objetivo específico avaliar via caracterização a presença de óxidos mistos de zinco e ferro; obter o ponto ótimo de concentração de catalisador e peróxido na degradação do corante RB5; avaliar a quantidade de reuso do material calcinado na degradação do corante têxtil RB5 e estudar o modelo cinético no ponto ótimo e avaliar os custos operacionais da implantação de um tratamento de efluente em uma lavanderia.

2 FUNDAMENTAÇÃO

2.1 CORANTE TÊXTIL

Os corantes têxteis são compostos orgânicos utilizados no tingimento de roupas ou tecidos podendo ser sintéticos ou naturais (FRÖSE *et al.*, 2019). Na indústria têxtil é empregado um elevado volume de água, além das grandes e diversas quantidades e diferenças de corantes, no qual 15% desses corantes não reagem, são recalcitrantes e geradores de produtos e subprodutos cancerígenos e mutagênicos. Estes compostos orgânicos são descartados de forma desenfreada nos efluentes (APOLLO; ONYANGO; OCHIENG, 2014).

Várias tecnologias físicas, químicas e biológicas são amplamente utilizadas para remoção de contaminantes orgânicos em efluente têxtil, contudo a biodegradação de corante têxtil não é viável utilizando tecnologias comuns químicas e/ou biológicas (KECIC *et al.*, 2018).

Por este motivo, aumentaram-se os controles de órgãos ambientais e autoridades que criam leis mais rígidas quanto à contaminação de efluentes por corante têxtil (BLANCO *et al.*, 2014).

2.2 REMAZOL BLACK 5 (RB5)

O corante Remazol Black 5 (RB5) é um azo corante reativo aniônico de fórmula molecular $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ de massa molar 991,82 g.mol⁻¹ e absorbância máxima em 595 nm. Ela possui grupos sulfurosos (-SO₃⁻) carregados negativamente conforme ilustra a (Figura 1) e apresenta um caráter ácido em solução aquosa (DIAS, 2013).

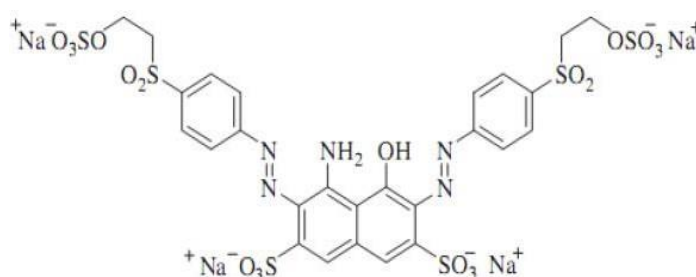


Figura 1 – Representação molecular do corante RB5.

Fonte: (DIAS, 2013).

2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

O tratamento de efluentes industriais é um tema de grande interesse não apenas para atender à legislação, mas também para promover o reuso de água como, por exemplo, na incorporação ao produto; na lavagem de máquinas e pisos e no sistema de resfriamento (GIORDANO, 2004). A seguir são apresentados alguns dos principais tipos de tratamentos de efluentes.

2.3.1 Gradeamento

A remoção de sólidos grosseiros que possam entupir e conferir um aspecto desagradável nas unidades é realizado por gradeamento. São usadas grades mecânicas ou de limpeza manual com espaçamento entre as grades de 0,5 a 2 cm (GIORDANO, 2004).

2.3.2 Peneiramento

Tem como objetivo a remoção de sólidos de diâmetro superiores a 1 mm que pode ocasionar entupimentos. As peneiras de malhas com barras triangulares são as mais usuais e apresentam espaçamento entre 0,5 a 2 mm. Usam-se peneiras em tratamentos de efluentes de indústrias de refrigerantes, têxtil, pescado, cervejarias e indústrias de alimentos em geral (GIORDANO, 2004).

2.3.3 Sedimentação

Sedimentação é uma separação física de clarificação de uma suspensão diluída até se obter um líquido límpido, tendo como resíduo um lodo rico em sólidos. Os decantadores são equipamentos onde são realizadas as operações de sedimentação industrial podendo ser contínuos ou descontínuos (FOUST *et al.*, 2013).

Esses equipamentos apresentam variadas formas construtivas e de remoção de lodo, com ou sem mecanização. Eles podem ser de geometria circular (Figura 2) ou retangular, de limpeza de fundo por pressão hidrostática ou com remoção de lodo mecanizada por raspagem ou sucção. Na presença de materiais flutuantes, é imprescindível um removedor desses materiais (GIORDANO, 2004).

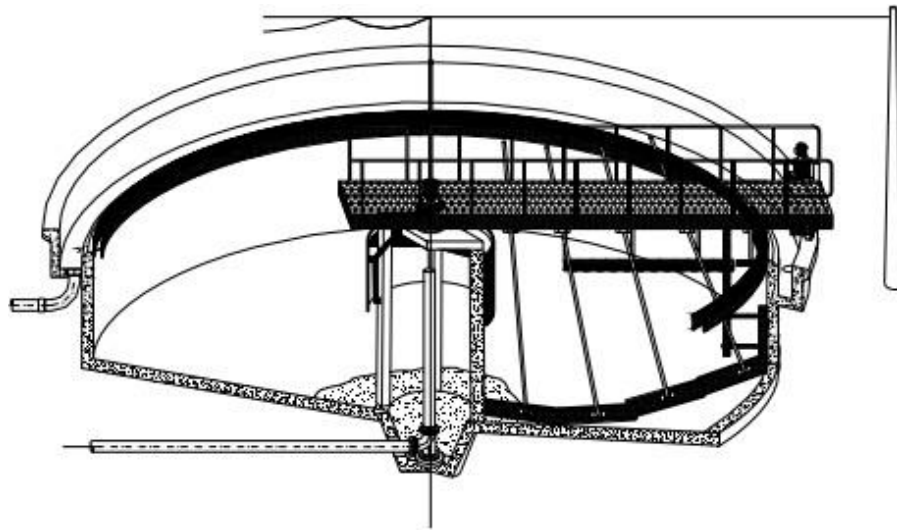


Figura 2 – Representação esquemática de um removedor de lodo circular.

Fonte: (GIORDANO, 2004).

Devem-se ser evitadas na instalação de decantadores: taxas de aplicação de carga hidráulica baixa $< 0,5 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \text{ h}$ (para lodos orgânicos) e taxas de aplicação de carga hidráulica muito alta $> 1 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \text{ h}$ (GIORDANO, 2004).

2.3.4 Filtração

Filtração é uma separação física de clarificação, o qual separa um sólido de um fluido que o carrega através de uma passagem forçada desse fluido por uma membrana porosa. Esse fluido, gás ou líquido, passa em um leito poroso de sólidos por meio de uma membrana retentora (FOUST *et al.*, 2013).

A filtração em membranas é o processo com maior aplicabilidade em efluentes industriais, onde podem ser utilizados em reatores de lodos ativados ou em processos de polímeros para retenção de micro-organismos ou de compostos que conferem cor ou toxicidade (GIORDANO, 2004).

2.3.5 Flotação

Flotação consiste na separação de sólido-líquido no processo mineral ou líquido-líquido no tratamento de efluentes. Esse mecanismo permite a ligação entre bolhas de ar e partículas sólidas ou gotículas de líquido sendo transportadas como aglomerado devido à separação gravitacional (DINARIEV; EVSEEV, 2018).

Na Figura 3 apresenta um fluxograma típico de flotação de efluentes industriais.

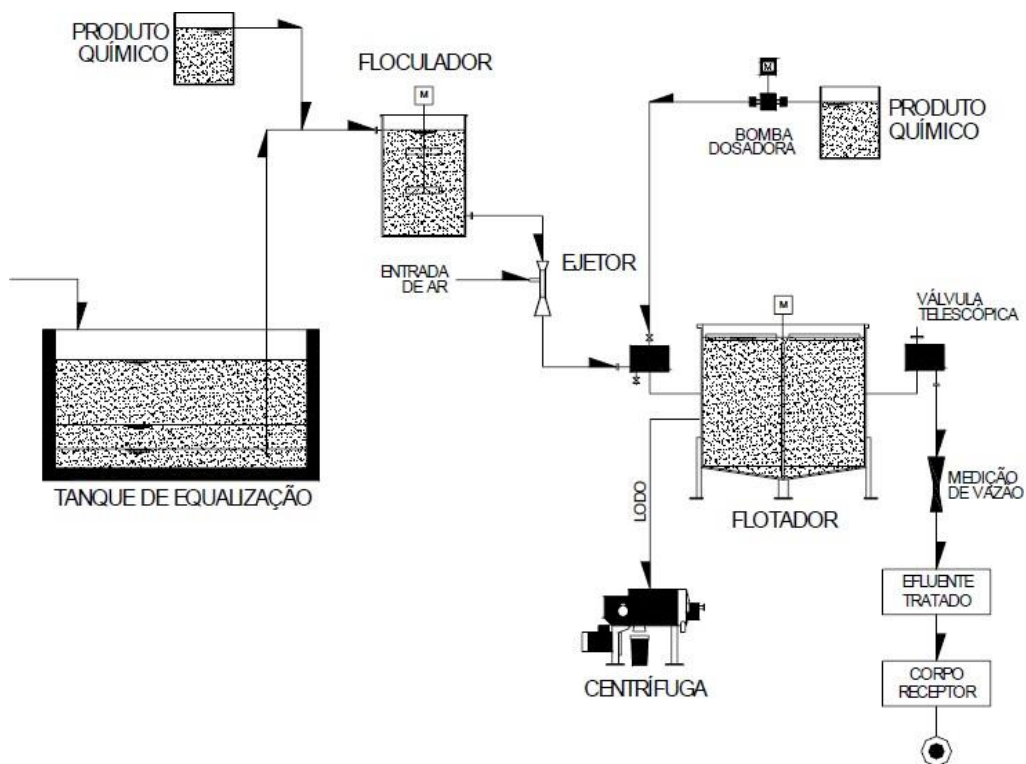


Figura 3 – Fluxograma típico de flotação de efluentes industriais.

Fonte: (GIORDANO, 2004).

2.3.6 Lodos Ativados

Após tratamento primário para remover sólidos sedimentáveis por meio de sedimentação simples, os efluentes contendo carga orgânica podem ser tratados por processo biológico aeróbio de lodos ativados. Foi nesse contexto que os pesquisadores Lockette e Ardern descobriram em 1914, o sistema de lodos ativados. O sistema de lodos ativados pode operar em regime de batelada ou contínuo, com presença de bactérias aeróbias (lodos ativados) sob aeração do efluente (VAN HAANDEL; MARAIS, 1999).

Os principais agentes responsáveis na degradação de contaminantes orgânicos são os micro-organismos presentes no solo e na água subterrânea. Eles são responsáveis pelo ciclo de carbono, fósforo e nitrogênio podendo atuar em poluentes tóxicos por meio de diversas vias metabólicas levando a produtos não tóxicos. E este tipo de técnica de biodegradação é comumente chamada de biorremediação (MACHADO; DO NASCIMENTO; ARAUJO, 2017).

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O processo oxidativo avançado (POA) consiste na geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são capazes de oxidar moléculas orgânicas de forma não seletiva, podendo levar à total mineralização do contaminante orgânico. Neste processo ocorre a degradação do contaminante e não uma simples transferência de uma fase para outra, como ocorre na maioria dos tratamentos físico-químicos convencionais (RODRIGUES *et al.*, 2018; SOON; HAMEED, 2011).

A seguir são apresentados os principais tipos de processos oxidativos avançados.

2.4.1 Fotocatálise heterogênea

Na fotocatálise ocorre a interação entre a luz e um semicondutor, como exemplo no TiO_2 , ZnO , Fe_3O_4 , ZrO_2 ou CeO_2 , onde um fóton de energia igual a energia band gap E_{bg} desloca um elétron da banda de valência para a banda de condução, formando um par electrón-lacuna, conforme mostrado na (Figura 4) (DE LA CRUZ *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2019).

Esse tipo de processo oxidativo avançado acarreta na oxirredução e, por conseguinte, a degradação de compostos orgânicos a partir da formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e espécies reativas de oxigênio ($\bullet\text{O}^-$) (CHEN *et al.*, 2019; KANT *et al.*, 2014).

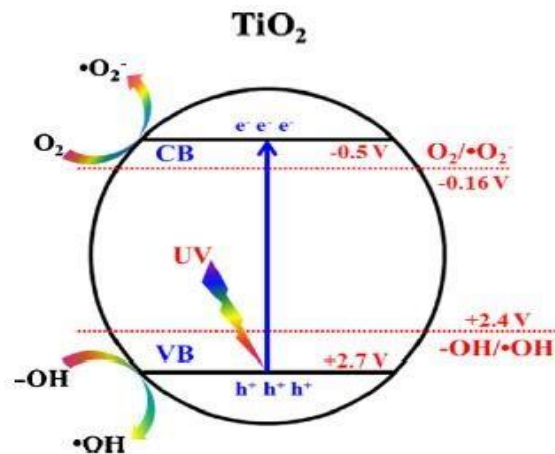


Figura 4 – Representação de uma partícula de um semicondutor.

Fonte: Adaptado de (CHEN *et al.*, 2019).

Os nano materiais magnéticos de carbono foram usados na degradação de corantes com combinação de adsorção e fotocatálise. O grafite apresentou um melhor resultado para degradar o corante Rodamina B do que o carbono amorfo (WANG *et al.*, 2018).

2.4.2 Ozonização

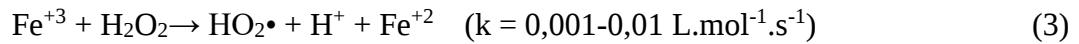
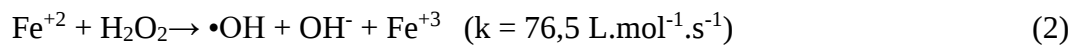
O ozônio (O_3) é uma molécula triangular que possui um átomo de oxigênio central com ligação sp^2 para formar ligações sigma (σ) com os demais oxigênios presentes na molécula. É também um forte oxidante muito utilizado para desinfecção no tratamento de água potável (HASSEMER; SENS, 2002; MAHMOUD; FREIRE, 2007). Nos processos oxidativos avançados, a ozonização decorre da decomposição do ozônio em meio aquoso para formar radicais hidroxilas segundo a Equação 1 (MAHMOUD; FREIRE, 2007).



Mas, em relação aos outros métodos do POA, a ozonização apresenta um maior gasto de energia e reagente no caso do uso de oxigênio puro no lugar do ar para gerar o ozônio. (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

2.4.3 Fenton

O processo Fenton é decorrente de uma reação representado pelos íons ferrosos Fe^{+2} ou férricos Fe^{+3} (Fenton-like) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), Equações 2 e 3 respectivamente, em meio ácido com o objetivo de produzir radicais hidroxilas (DE ARAUJO *et al.*, 2016; DOS SANTOS; COSTA; PERALTA-ZAMORA, 2017). O uso do íon ferroso é mais eficiente do que o íon férrico para baixas concentrações de peróxido de hidrogênio. Entretanto os processos envolvendo íons férricos são mais eficientes em altas concentrações de peróxido de hidrogênio (DOS SANTOS; COSTA; PERALTA-ZAMORA, 2017).



A reação Fenton depende do pH do meio, pois as dissoluções dos minerais de ferro são favorecidas em pH 3; já que pH acima de 4, a reação Fenton é desfavorecida, porque o ferro começa a se precipitar como hidróxido formando coágulos de complexo Fe^{+3} conforme previsto no diagrama de Pourbaix (Figura 5), reduzindo o seu efeito catalítico (DOS SANTOS; COSTA; PERALTA-ZAMORA, 2017; NOGUEIRA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2014).

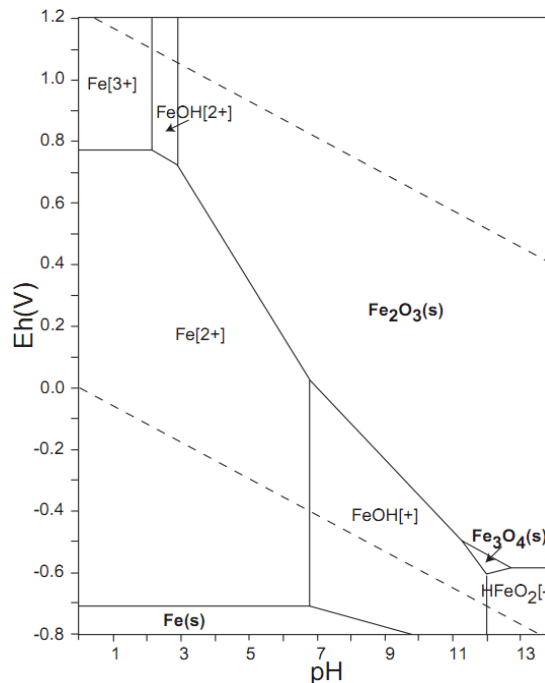


Figura 5 – Diagrama de Pourbaix para o ferro.

Fonte: (GALLINA *et al.*, 2016).

A concentração do peróxido de hidrogênio também influencia no desempenho da reação Fenton. À medida que a aumenta a sua concentração, aumenta a porcentagem de degradação do composto orgânico. Porém se deve ter atenção na quantidade de dosagem de peróxido de hidrogênio utilizado, pois em excesso, pode reagir com os radicais livres formados na reação Fenton formando o radical hidroperoxila ($\bullet\text{OOH}$) que apresenta um poder oxidante menor que o radical hidroxila, limitando o efeito degradativo do processo (BABUPONNUSSAMI; MUTHUKURMAR, 2014).

A presença de íons ferrosos Fe^{+2} interfere no desenvolvimento da reação, já que normalmente o aumento das concentrações do íon ferroso potencializa a remoção do composto orgânico. Porém o excesso de íons ferrosos acarreta em aumento na quantidade de sais ferro, que não são utilizadas na reação, provocando a ampliação do teor de sólidos dissolvidos no efluente o que não é desejável (BABUPONNUSSAMI; MUTHUKURMAR, 2014).

O Fenton possui uma desvantagem concernente à quantidade mínima de reagentes que devem ser usados no processo, visto que em maiores quantidades os íons ferrosos podem ser nocivos ao meio ambiente. Uma alternativa para resolver esse problema seria o uso do processo foto-Fenton (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010).

Fernandes *et al.*, (2018) estudaram a degradação do corante vermelho disperso 343 via processos Fenton e Fenton-like. O processo Fenton-like apresentou o melhor desempenho na remoção do corante.

2.4.4 Foto-Fenton

O foto-Fenton consiste na realização da reação clássica de Fenton acrescido do uso de luz ultravioleta (UV) podendo ser homogêneo, catalisador com presença de íons ferrosos em fase única com o contaminante, ou heterogêneo, com catalisador sólido. A luz ultravioleta tem como objetivo principal fotoreduzir os íons férricos, resultantes da reação Fenton, a íons ferrosos, recuperando o catalisador original, conforme descrito na Equação 4 (LIMA *et al.*, 2017).



O íon Fe^{+2} reage com peróxido de hidrogênio H_2O_2 para formar radical hidroxila completando assim o ciclo (Figura 6). Logo, dois radicais hidroxilas são gerados pela combinação $\text{Fe}^{+3}/h\nu/\text{Fe}^{+2}$ via ciclo fotocatalítico (HARTMANN; KULLMANN; KELLER, 2010).

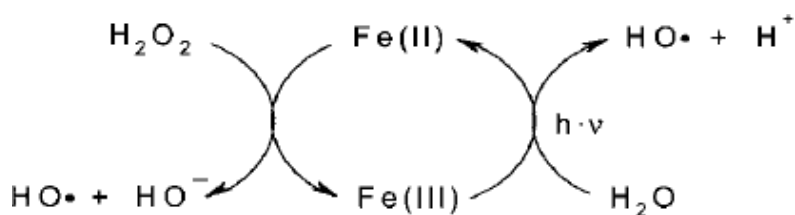


Figura 6 – Ciclo de reação para o processo foto-Fenton.

Fonte: (HARTMANN; KULLMANN; KELLER, 2010).

Foi investigada a degradação de corantes via foto-Fenton heterogêneo utilizando como catalisador o heteropoliácido $\text{Ba}_2\text{Na}_2[\text{HPW}^{\text{V}}_4\text{W}^{\text{VI}}_8\text{O}_{40}]\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, obtendo-se 85% de remoção do corante alaranjado de metila em 60 minutos de reação em pH 2,5 (FEI *et al.*, 2018). O estudo da degradação de corante Rodamina B via processo foto-Fenton heterogêneo com o catalisador betonita pilarizada apresentou degradação de 91% de do corante por até 5 ciclos (CHEN *et al.*, 2017).

2.5 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

2.5.1 Hidrotalcitas

Hidrotalcitas ou hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são argilas aniônicas de poli hidróxi cátions bidimensionais (Figura 7) derivadas da brucita, onde o cátion bivalente pode ser substituído por um cátion trivalente. A carga positiva é compensada por ânions presentes no espaço intralamelar (JÁCOME-ACATITLA *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2019).

As hidrotalcitas apresentam fórmula geral $\text{M(II)}_{1-x}\text{M(III)}_x(\text{OH})_2\text{A}_{x/n}\text{mH}_2\text{O}$, onde M(II) são os metais bivalentes representados por (Mg^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2}), onde M(III) são metais trivalentes representados por (Al^{+3} , Cr^{+3} , In^{+3} , Ga^{+3} , Fe^{+3}) e os ânions de compensação (A^-) podem ser (CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , NO_3^- , F^- , Cl^-) (PARIDA; MOHAPATRA, 2012).

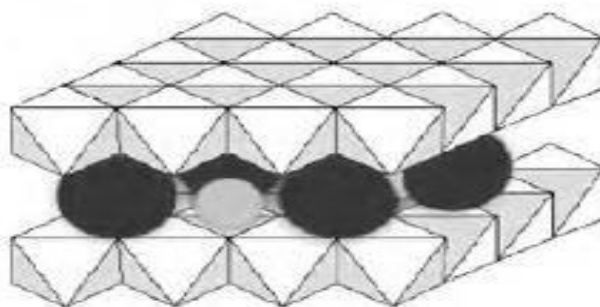


Figura 7 – Estrutura da hidrotalcita.

Fonte: Adaptado de (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010).

As hidrotalcitas apresentam um vasto número de composições dependendo da escolha dos metais bivalentes, trivalentes, do ânion de compensação e da estequiometria cátion laminar variando o x entre 0,17 a 0,33 (LIMA, 2014).

Os hidróxidos duplos lamelares apresentam um “efeito memória”, pois mesmo que o precursor hidrotalcita seja calcinado, ocasionando a ruptura da estrutura lamelar, expor o material calcinado ao ambiente pode ocasionar a reconstrução da estrutura da hidrotalcita após adsorção de água e CO_2 (LIMA, 2014).

Os óxidos mistos oriundos de HDLs apresentam alta área específica, maior cristalinidade e por consequência maior atividade catalítica (PARIDA; MOHAPATRA, 2012; SIKANDER *et al.*, 2019).

2.5.2 Espinélios – Óxidos Mistos

O espinélio de fórmula geral AB_2X_4 , apresenta uma grande aplicação nas áreas de catálise devido a sua estabilidade estrutural e propriedades magnéticas (FENG *et al.*, 2015).

O espinélio de ferrita de fórmula geral AFe_2O_4 , onde A pode ser Mn, Co, Zn, Ni com Fe nos sítios B, tem sido alvo de ambientalistas devido a sua potencialidade catalítica e facilidade separação desses catalisadores da reação por serem magnéticos (DU *et al.*, 2016; FENG *et al.*, 2015; IBRAHIM *et al.*, 2016).

Anchieta *et al.*, (2015) utilizaram espinélios de zinco e ferro para degradar o corante vermelho reativo 141 apresentando 100% de degradação no UV-visível em 45 minutos de reação e 60% de mineralização medida por meio da conversão de teor de carbono orgânico total em 240 minutos de reação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Tabela 1 estão descritos os materiais, incluso reagentes e equipamentos, utilizados neste presente trabalho.

Tabela 1 – Materiais e equipamentos utilizados.

Material	Características
Remazol Black 5	Hangzhou Color RichChemCo.,China
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (99%)	Sigma Aldrich
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (99%)	Vetc
NH ₄ OH (99%)	Sigma Aldrich
(NH ₄) ₂ CO ₃ (84%)	Sint
Balança Analítica	Shimadzu AY 220
Purificador de Água	GEHAKA OS10 LZ
Agitador	IKA®RW 20 digital
pHmetro	Tecnal
Lâmpada	OSRAM ULTRA-VITALUX 300W
Filtro de acetato de celulose 45µm	MFS
H ₂ O ₂ (30% (w/v), 1,10g/cm ³)	Química Moderna
HCl (37%)	Fmaia
NaOH (97%)	Dinâmica
Espectrofotômetro UV/Vis	Varian Analytical Instruments, Cary 50 Conc, USA
Pipetas automáticas de volume variável	Transferpette®S

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

3.1.1 Síntese do material

O material foi preparado a partir da co-precipitação de sais de metais de zinco e ferro de razão molar $x = \text{Fe}^{+3}/(\text{Zn}^{+2} + \text{Fe}^{+3})$ igual a 0,3 (ZnFe) a 65°C a pH 6,5 (Figura 8).

Foram dissolvidas em 200 mL de água destilada, 20,1324 g de nitrato de zinco II $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 13,466 g nitrato de ferro III $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (denominada solução ácida); outra solução foi preparada contendo 1,2977 g de carbonato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e 28 mL de hidróxido de amônio NH_4OH em 200 mL de água destilada (denominada solução básica).

A solução ácida e a solução básica foram adicionadas mediante gotejamento em 800 mL de água destilada a temperatura e pH informado anteriormente. Em seguida, o sistema foi mantido em agitação vigorosa por 22 horas, onde nas primeiras 4 horas a agitação ocorreu na condição inicial de temperatura e nas 18 horas restantes a temperatura ambiente.

Posteriormente, o material formado foi recuperado mediante filtração e lavado com água destilada até atingir o pH neutro. O catalisador foi seco na estufa por 24 horas a 70°C. O óxido misto de zinco e ferro foi obtido mediante calcinação a 500°C por 3 horas com taxa de aquecimento de 30°C.min⁻¹.

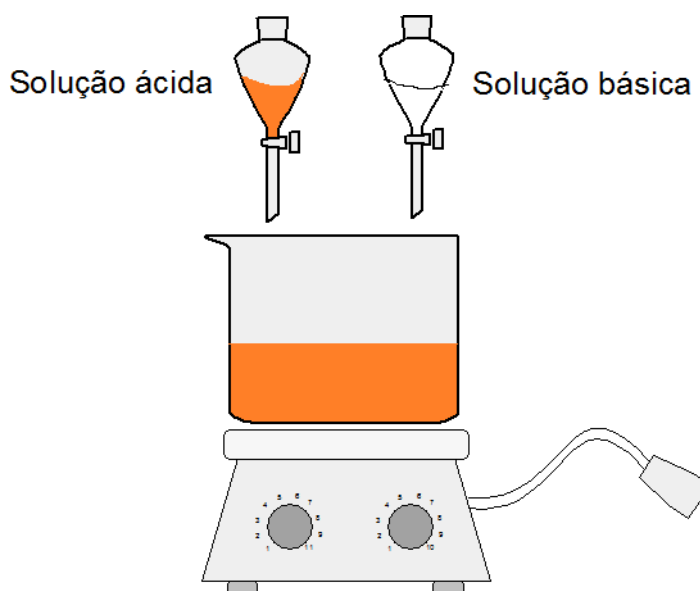


Figura 8 – Esquema do aparato montado para síntese de catalisador.

Fonte: (O AUTOR, 2019).

3.1.2 Caracterização do material

O catalisador foi caracterizado por técnicas de análise química, difração de raios-X (DRX), infravermelho médio por Transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e análise textural.

3.1.2.1 Análise Química

A análise química de presença de zinco e ferro no catalisador sintetizado foi realizada em triplicata num espectrômetro de fluorescência de Raios-X Shimadzu EDX 720 com ânodo Rh, tensão de operação de 50 kV com tempo de medição de 100 s.

3.1.2.2 Difração de Raios-X

A radiação eletromagnética de raios X é produzida a partir da desaceleração de elétrons de alta energia ou por meio da transição eletrônica de elétrons nos orbitais internos de átomos de comprimento de onda entre 10^{-5} a 100 Å. A radiação X passa por uma determinada matéria a partir de um vetor elétrico de radiação, interagindo com elétrons presentes da matéria, a fim de produzir espalhamento. Quando os raios X são espalhados no ambiente a partir de um cristal, acontecem interferências tanto construtivas com destrutivas entre os raios espalhados chamados de difração (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Ao incidir na superfície de um cristal a um ângulo θ , parte dos feixes de raios X é espelhada pela superfície do átomo. A parte espalhada penetra na segunda camada de átomos quando uma fração é espelhada e o restante passa para a terceira camada, esse processo ocorre de modo recorrente. Assim, em 1912, W. L. Bragg propôs um modelo matemático que explica esse fenômeno através da Equação 5 abaixo, equação esta que ficou conhecida com a Lei de Bragg (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

$$n\lambda = 2d\sin \theta \quad (5)$$

Onde n é um número inteiro e d é a distância interplanar do cristal.

O equipamento usado para análise de Difração de Raio-X (DRX) foi Bruker, modelo D-8 Advance, com radiação $K(\alpha)$ de Cu = 1,54.

3.1.2.3 Infravermelho

A Espectrometria no Infravermelho abrange a radiação no comprimento de onda de 0,78 a 1000 μm . O espectro Infravermelho é subdividido em três regiões, próximo, médio e distante. A técnica de Infravermelho é vastamente utilizada em análise quantitativa de materiais industriais agrícolas e no controle de processos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A radiação no Infravermelho não apresenta energia para produzir as transições eletrônicas que encontramos na radiação do Ultravioleta e Visível, ficando limitada apenas em moléculas que possuem pequenas diferenças de energia entre os diversos estados vibracionais e rotacionais (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O equipamento usado para análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi Bruker modelo Tensor 27 com ATR (Attenuated Total Reflectance), utilizando 32 varreduras por amostra, intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} .

3.1.2.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada num Perkin Elmer STA 6000 com faixa de temperatura de 30 a 900 $^{\circ}\text{C}$.

3.1.2.5 Análise Textural

A metodologia de Brunauer Emmelt Teller (BET) consiste em analisar a adsorção de um gás na superfície de um material. Isso se deve a fracas interações de van der Waals criadas por moléculas, átomos na superfície de um material que adsorve essas partículas. A quantidade de gás adsorvido pela superfície do material de análise é relacionada à sua área específica (AMBROZ *et al.*, 2018).

Muitos parâmetros podem influenciar na análise de BET, pode-se citar como exemplos: temperatura, pressão, características intrínsecas do material, entre outros (AMBROZ *et al.*, 2018).

Esse método está relacionado com a teoria de Langmuir, pois admite como situação ideal, a formação de monocamada de adsorção pelas moléculas de gás que são adsorvidas completamente pelo material adsorvente (AMBROZ *et al.*, 2018).

O equipamento utilizado para avaliar a área específica e diâmetro de poro foi ASAP 2420 V.202 a gás N₂ a 77,3 K.

3.2 TESTE DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5

Os experimentos de degradação foram realizados numa solução de corante RB5 de 50 mg.L⁻¹. Inicialmente, foi realizada a etapa de adsorção do corante sem luz e sem peróxido, em pH ~ 3, sob agitação por 15 minutos em reator batelada com 200 mL de volume. Após esta etapa, foi adicionado o peróxido de hidrogênio e submetido à radiação com uma lâmpada com radiação do espectro solar Sun Light 300 W (Figura 9). A temperatura e o pH foram acompanhados durante toda a reação em agitação constante.

As condições iniciais do teste de degradação do corante Remazol Black 5 (RB5) estão descritos na Tabela 2, onde foi realizado um planejamento fatorial 3² de três níveis “-1, 0, +1” com um ponto central totalizando 9 experimentos. As variáveis independentes são as concentrações de peróxido e presença do catalisador e a variável dependente foi a degradação percentual do corante.

Então com o auxílio do *software* Statistic@ foi desenvolvido um modelo matemático empírico para prever a degradação percentual em função das concentrações de peróxido e catalisador. A partir deste modelo, foi plotada a superfície de resposta a fim de obter a melhor condição de operação.

Tabela 2 – Concentrações de H₂O₂ e catalisador usado nos experimentos.

[H ₂ O ₂]	[Catalisador]	Nível
3,29 mmol.L ⁻¹	0.4 g.L ⁻¹	-1
6,5 mmol.L ⁻¹	0.7 g.L ⁻¹	0
12,9 mmol.L ⁻¹	1.0 g.L ⁻¹	+1

Foram coletadas alíquotas de 5 mL do volume reacional, nos tempos de 5, 15, 30 e 45 minutos. Em seguida, foi utilizado um sistema de filtração a vácuo, com membrana filtrante milipore 0,45 µm para recuperar o catalisador em suspensão e foi adicionado 1 mL solução inibidora de metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅) ao filtrado. As amostras foram analisadas em equipamentos de TOC modelo TOC-VCPN da Shimadzu e a lixiviação de zinco e ferro em solução aquosa num espectrômetro de fluorescência de Raios-X Shimadzu EDX 720

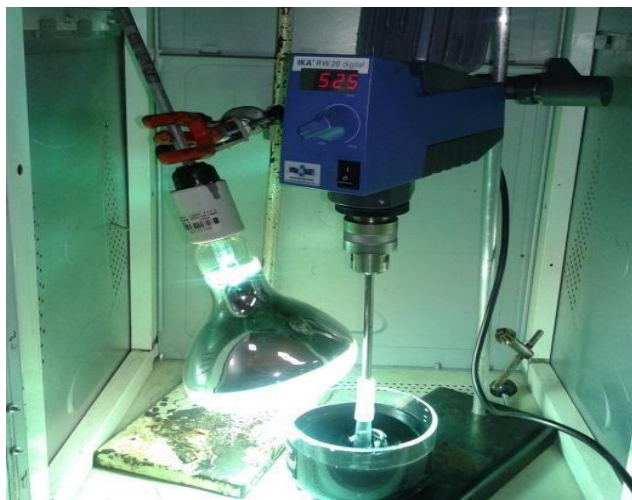


Figura 9 – Aparato montado para teste fotocatalítico.

Fonte: (O AUTOR, 2019).

3.2.1 Espectrometria UV-visível

O método de análise da Espectrometria Molecular na região do Ultravioleta-Visível (UV/Vis) consiste na medida da transmitância T ou da absorbância A de soluções contidas em células ou cubetas transparentes de caminho óptico de b cm. A concentração de um determinado analito que absorve radiação na região do Ultravioleta-Visível se relaciona de forma linear com a absorbância consoante a Lei de Beer descrita na Equação 6 (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

$$A = -\log T = \epsilon bc = -\log \frac{I}{I_0} \quad (6)$$

Onde: ϵ é a absortividade molar;

I é a radiação que passa pela amostra do analito;

I_0 é radiação que passa pelo branco.

Esse tipo de método é amplamente utilizado para identificação e determinação de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. A Espectrometria Molecular na região do Ultravioleta-Visível (UV/Vis) é bastante utilizada para análise quantitativa em laboratórios químicos, forenses, ambientais e clínicos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O equipamento utilizado para análise de amostras de degradação de corante RB5 foi espectrofotômetro UV-vis Varian 50 Bio para leituras em comprimento de onda de 595 nm.

3.3 PONTO DE CARGA ZERO

Para a obtenção do ponto de carga zero, foi adicionado 0,05 g do catalisador ZnFe em 5 frascos com solução padrão de NaCl 0,1M, os frascos vedados para evitar entrada de CO₂. Foram adicionados HCl (0,1M) e NaOH (0,1M) em quantidades adequadas para se obter os seguintes valores de pH: 2; 4; 6; 10 e 12. Foram anotados os valores iniciais e as soluções com pH corrigido junto com o catalisador foram mantidos em agitação por 24 horas a 25°C. Por fim, as amostras foram filtradas e medidos os valores do pH de equilíbrio.

3.4 MODELO CINÉTICO

Para o estudo do modelo cinético foi considerado o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) aplicado para degradação de compostos orgânicos com equilíbrio na reação no escuro (adsorção) e na luz (dessorção) (DIAS *et al.*, 2016).

Foram utilizados concentrações de RB5 (20, 30, 40 e 50 mg.L⁻¹) para 0,5 g.L⁻¹ de catalisador ZnFe e 6 mmol.L⁻¹ de H₂O₂ (concentrações de catalisador e peróxido de hidrogênio no ponto ótimo) para 15 minutos de adsorção e 45 minutos na reação em luz UV-A. Com coletas ao fim da adsorção de 5 mL e nos tempos 5, 15, 30 e 45 minutos de 5 mL na reação em luz UV-A.

Os resultados foram plotados em gráfico $1/r_0$ versus $1/C_0$ (Figura 21) a partir da equação do modelo de Langmuir-Hinshelwood linearizado (Equação 7) (DIAS *et al.*, 2016).

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_{LH}K_L} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k_{LH}} \quad (7)$$

Onde: k_{LH} = constante cinética de Langmuir-Hinshelwood

K_L = constante de equilíbrio adsorção/dessorção

r_0 e C_0 = velocidade de reação e concentração iniciais

Também foram considerados hipóteses de que a cinética degradação do corante RB5 (50 mg.L⁻¹) reação fosse de pseudo 1ª ordem ou pseudo 2ª ordem cujas equações cinéticas são descritas das Equações 8 e 9.

Reação de pseudo 1ª ordem

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - kt \quad (8)$$

Reação de pseudo 2ª ordem

$$1/C_A = 1/C_{A0} + kt \quad (9)$$

No ponto ótimo encontrado a partir de experimentos de planejamento fatorial 3^2 , foi realizado um teste cinético com coletas de 4 mL nos tempos 2, 4, 6, 8 e 10 minutos da reação na luz. Após a determinação do branco da solução foi realizada a leitura no comprimento de onda 595 nm.

3.5 REUSO DO CATALISADOR

Para a avaliação da eficiência de reuso do catalisador foi usado à condição obtida no ponto ótimo.

O teste inicial seguiu-se o padrão da metodologia do item 3.2, com 15 minutos de adsorção no escuro e 45 minutos de reação na luz. Ao fim de cada teste, o catalisador foi recuperado mediante a filtração da solução restante da reação fotocatalítica e deixado na estufa por 24 horas a 70°C com o objetivo de secar o catalisador.

Após secagem do material, repetiram-se os testes fotocatalíticos nas mesmas condições do ensaio anterior até não haver massa de catalisador suficiente para o próximo teste. Para análise de resultados de degradação do corante RB5 com reuso de catalisador, foram utilizados os mesmos equipamentos de análise de degradação de corante RB5 descritos no item 3.2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

4.1.1 Análise Química

Os valores obtidos pela dispersão de energia por fluorescência de raios-X (EDX) do catalisador estudado está apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise química em triplicata.

Espécie	Conc.(%) (ZnFe) experimental	Conc.(%) (ZnFe) teórico
Zn ⁺²	68,515 ± 0,435	70
Fe ⁺³	31,400 ± 0,407	30
Outros	0,085 ± 0,022	0

O catalisador em estudo foi ponderado em referência ao padrão SRM 99a (POTTS; TINDLE; WEBB, 1992). Percebe-se que as proporções molares de Zn⁺² e Fe⁺³ obtidos experimentalmente do valor de x (x = 0,31) foram bem próximas ao esperado da concentração teórica para o x = 0,3 mediante a razão molar (Fe⁺³/Zn⁺² + Fe⁺³).

4.1.2 Difração de Raios-X

A Figura 10 apresenta o difratograma do precursor do catalisador (ZnFe) obtido mediante a co-precipitação de sais de metais de zinco e ferro. O precursor apresentou padrão de difração pouco cristalino, provavelmente devido à presença de hidróxidos de zinco e ferro mal cristalizados. Os picos de difração esperados para hidrotalcitas contendo carbonato como ânion de compensação deveriam estar em ângulo 2θ de 10, 22 e 35° (PARIDA; MOHAPATRA, 2012). Porém, estas reflexões não foram observadas.

O difratograma do precursor apresenta picos de difração semelhante à hidrozincita Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ (ICSD 16583) em 2θ = 12,2; 19,5; 25; 34 e 60,5°.

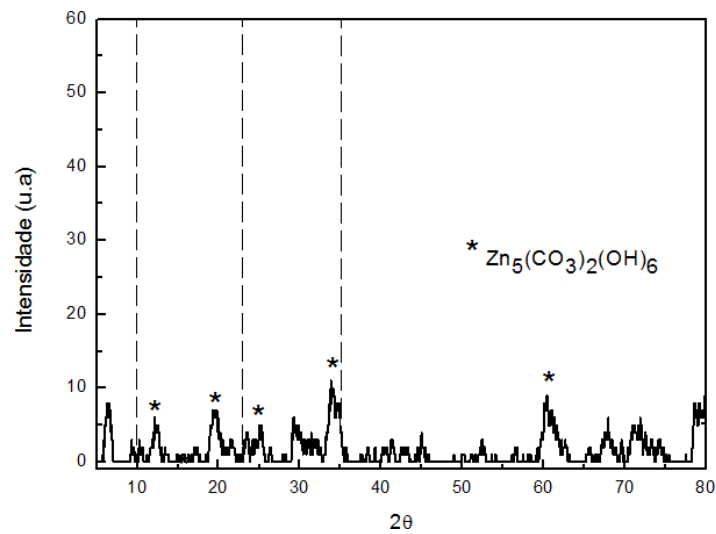


Figura 10 – Difratoograma do material precursor.

Fonte: (O AUTOR, 2019).

A Figura 11 apresenta o difratograma do catalisador (ZnFe) calcinado a 500°C.

O catalisador calcinado apresentou padrão de difração cristalino, devido a uma temperatura elevada de calcinação (SHI *et al.*, 2018). Foi possível identificar picos característicos das fases dos óxidos ZnO (ICSD: 290322) em $2\theta = 31,6; 34,5; 36,2; 47,5; 56,7; 66,2; 68,1$ e $70,4^\circ$; Fe_3O_4 (ICSD: 35000) em $2\theta = 30; 34,5; 36,2; 43,8; 56,7$ e $62,9^\circ$ e ZnFe_2O_4 (ICSD: 155784) em $2\theta = 31,6; 34,5; 36,2; 47,5; 56,7; 62,9; 66,2; 68,1$ e $70,4^\circ$.

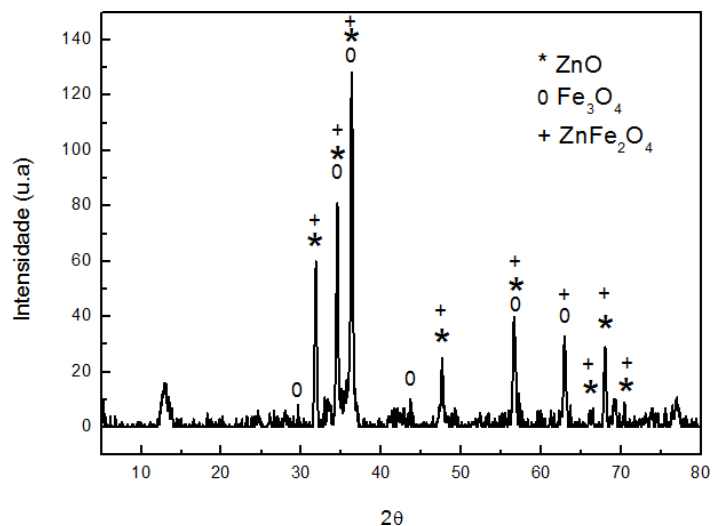


Figura 11 – Difratoograma do material calcinado.

Fonte: (O AUTOR, 2019).

4.1.3 Infravermelho

Na Figura 12 são apresentados os espectros de Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR-MIR) do precursor do catalisador (ZnFe) obtido mediante a co-precipitação de sais de metais de zinco e ferro.

Percebe-se uma banda larga na região entre 3500 a 3000 cm^{-1} que corresponde aos grupos hidroxila (OH^-). As atribuições referentes ao ânion carbonato livre (CO_3^{2-}), assim como o ânion carbonato interligado a água (HOH-CO_3^{2-}) e a hidroxila interligada ao carbonato (OH-CO_3^{2-}), são conferidas aos modos vibracionais localizados aproximadamente 1370 cm^{-1} , entre 1500 a 1000 cm^{-1} e entre 3470 a 3440 cm^{-1} , respectivamente (PARIDA; MOHAPATRA, 2012).

As bandas de ligações Fe–O e Zn–O foram localizados aproximadamente a 750 cm^{-1} (ZHAO *et al.*, 2012).

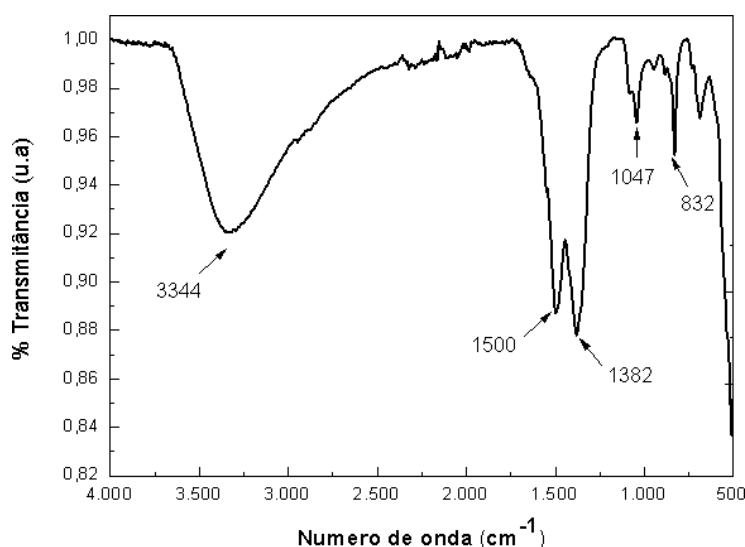


Figura 12 – Espectro FTIR-MIR do material precursor.

Fonte: (O AUTOR, 2019).

Na Figura 13 são apresentados os espectros de Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR-MIR) do catalisador (ZnFe) obtido mediante a calcinação do material precursor a 500°C.

Percebe-se a ausência das bandas de compostos orgânicos identificados na Figura 12, essa ausência indica a remoção desses compostos (ZHAO *et al.*, 2012).

Observam-se pequenas bandas de ligações Fe–O e Zn–O que foram deslocados para mais próximo de 500 cm^{-1} . Isso indica que após a calcinação a transformação do precursor para óxidos mistos de zinco e ferro ocorreu (ZHAO *et al.*, 2012).

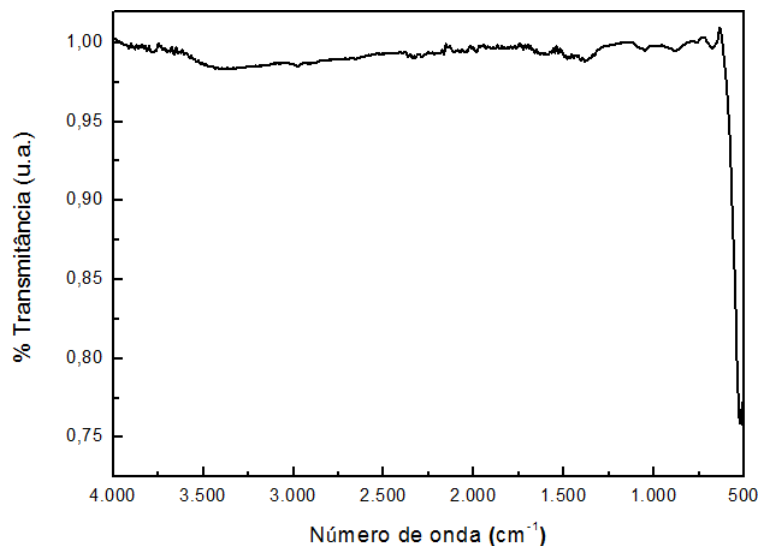


Figura 13 – Espectro FTIR-MIR do material ZnFe calcinado.

Fonte: (O AUTOR, 2019).

4.1.4 Análise Termogravimétrica

Na Figura 14 estão representadas a curva de termogravimetria (TG) do ZnFe sintetizado e sua curva derivada (DTG).

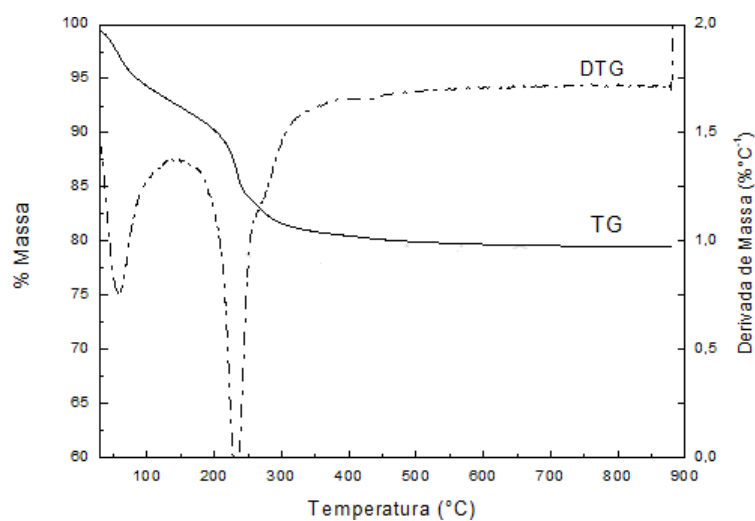


Figura 14 – Curvas de TG e DTG de ZnFe sintetizado.

Fonte: (O AUTOR, 2019).

Foi observado que o catalisador ZnFe apresentaram duas etapas de decomposição térmica situadas entre 29 a 140°C com 7,5% de perda de massa, que está relacionado a perda de água, e 140 a 400°C está relacionada a perda de carbonatos da estrutura da hidrozincita formada no precursor, com aproximadamente 11,5% de taxa de perda de massa (ALHAWI *et al.*, 2015).

A partir de 400°C, verificou-se que a perda de massa pouco variou para o catalisador de ZnFe.

4.1.5 Análise Textural

Nas Figuras 15 e 16 são apresentadas a distribuição de tamanho de poros do catalisador (ZnFe) calcinado a 500°C e a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77,3 K do mesmo material respectivamente.

Para a distribuição de tamanho de poros (Figura 15) foi verificado distribuição com máximos em aproximadamente 100 e 200 Å na região mesoporosa (20 Å < diâmetro de poro < 500 Å), que pode ser atribuída a espaços vazios presentes (ANCHIETA *et al.*, 2015), e com máximos em aproximadamente 600 e 800 Å na região macroporosa.

Um dos fatores que depende a atividade catalítica do material é o valor específico da área específica calculada por BET (BOHRAN *et al.*, 2014), no caso do material analisado foi 33,4 m².g⁻¹, do tamanho e do número de poros.

Para a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ (Figura 16), observa-se uma isoterma tipo IV com laço de histerese H2 (PARIDA; MOHAPATRA, 2012). Esse tipo de isoterma é característica de material mesoporoso com distribuição estreita de poros (AMBROZ *et al.*, 2018; PARIDA; MOHAPATRA, 2012; WANG *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2016).

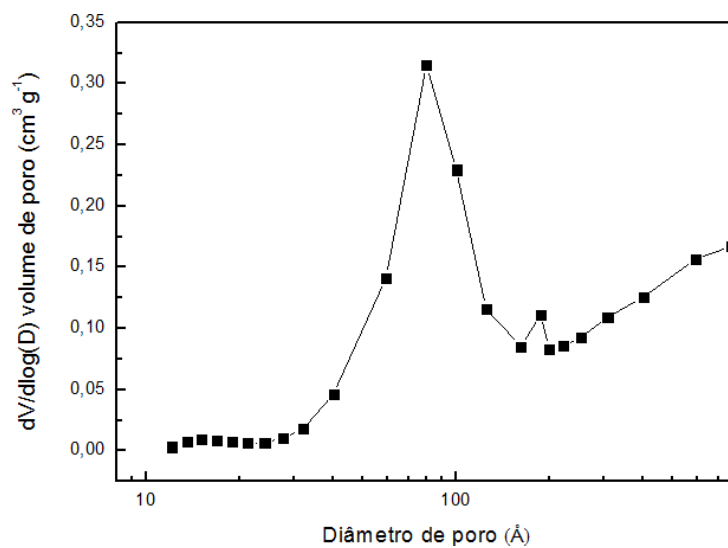


Figura 15 – Distribuição de diâmetro de poros do ZnFe calcinado à 500°C.

Fonte: (O AUTOR, 2019).

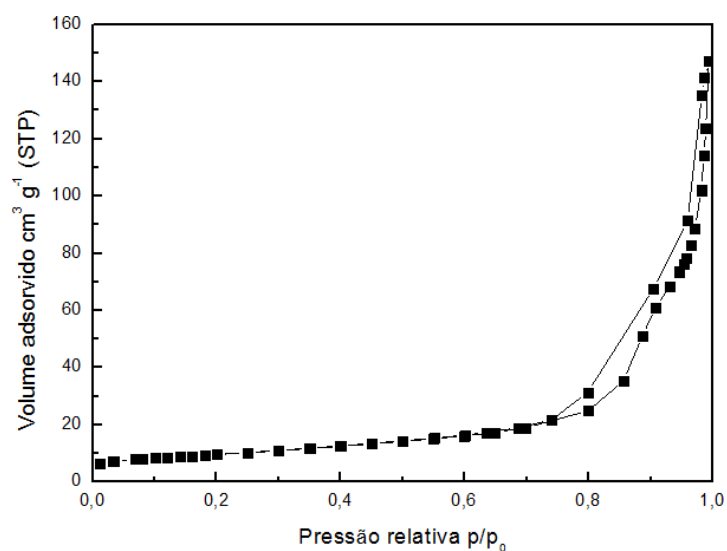


Figura 16 – Isoterma de adsorção e dessorção de N₂.

Fonte: (O AUTOR, 2019).

4.2 EFICIÊNCIA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL RB5

Na Figura 17 é apresentada a degradação do corante RB5 com concentração de catalisador fixa de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ e variação de concentração de H_2O_2 para investigar a influência do peróxido de hidrogênio na remoção da cor do corante têxtil.

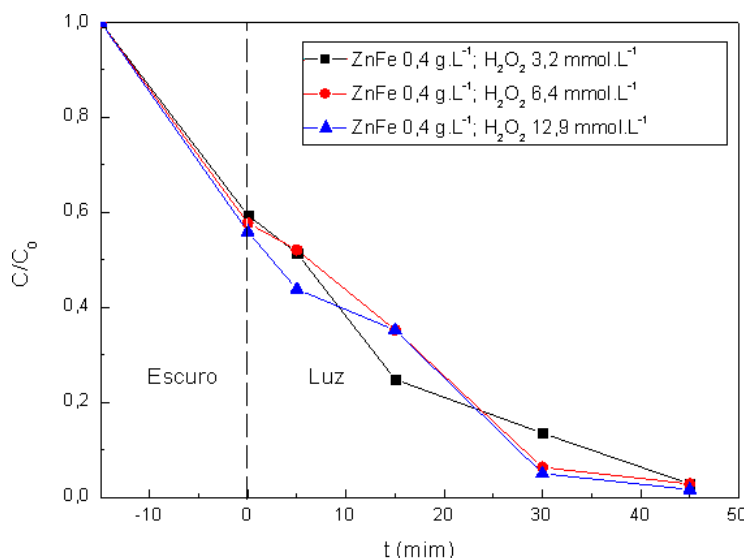
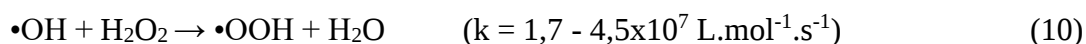


Figura 17 – Degradação do corante RB5 com $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de ZnFe e diferentes concentrações de H_2O_2 .

Fonte: (O AUTOR, 2019).

Percebe-se que para uma concentração fixa de catalisador a variação de concentração de peróxido pouco influencia na deterioração do corante RB5, pois para as três concentrações de H_2O_2 foram atingidas 40% na degradação do corante na adsorção em 15 minutos e 100% de degradação em 45 minutos de reação com luz UV.

Infere-se que a variação do valor estequiométrico de peróxido para a deterioração do corante RB5 pouco influencia no processo. Isso indica excesso de H_2O_2 e formação de radicais hidroperoxila ($\bullet\text{OOH}$) com poder oxidante inferior ao radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), como descrita na Equação 10 (BABUPONNUSSAMI; MUTHUKURMAR, 2014; DIAS *et al.*, 2016).



Na Figura 18 é apresentada a degradação do corante RB5 com concentração de catalisador variando e concentração de H_2O_2 fixa em $6,4 \text{ mmol.L}^{-1}$, esta é a concentração teórica estequiométrica para remoção do corante RB5, com intuito de investigar a influência do catalisador ZnFe na degradação do corante têxtil.

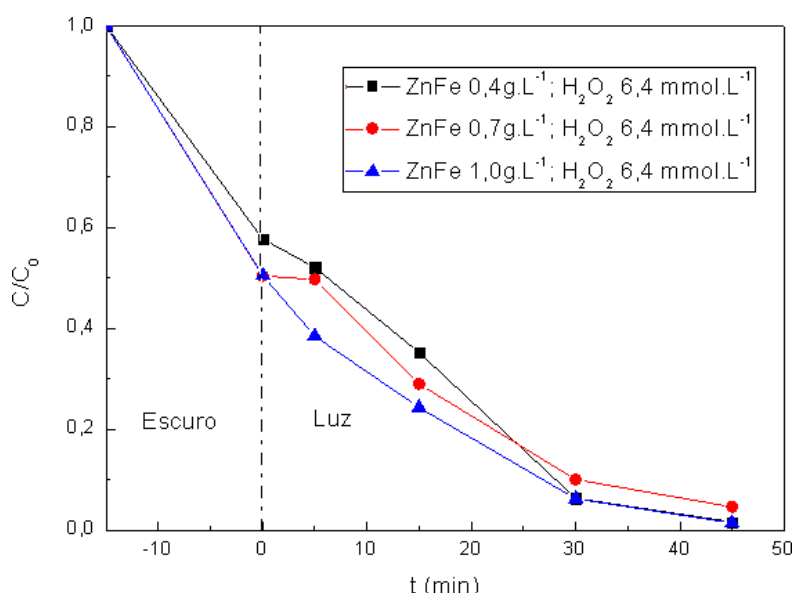


Figura 18 – Degradação do corante RB5 com $6,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ de H_2O_2 e diferentes concentrações de catalisador.

Fonte: (O AUTOR, 2019).

Observa-se que para uma concentração fixa de peróxido, a variação de concentração do catalisador influencia na degradação do corante RB5 entre os tempos 5 a 15 minutos de reação devido à presença de mais sítios ativos (DIAS *et al.*, 2016).

As concentrações de $0,7 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ do ZnFe apresentaram uma melhor adsorção do corante RB5 (escuro) do que na concentração de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de ZnFe. Para as concentrações de $0,7 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ do ZnFe foram obtidos 50% de adsorção em 15 minutos e para concentração de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ foi obtida 41% de adsorção nesse mesmo tempo. Isso se deve à maior disponibilidade de sítios ativos disponíveis para adsorção do corante.

Já para degradação do corante em reação foto-Fenton heterogêneo, até os primeiros 30 minutos de reação, o catalisador com concentração $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ apresentou um melhor desempenho, porém em 45 minutos todas as concentrações analisadas do catalisador obtiveram 100% de degradação do corante têxtil.

Na Figura 19 é apresentada a superfície resposta para 30 minutos de degradação na presença de luz a fim de obter a melhor condição de reação.

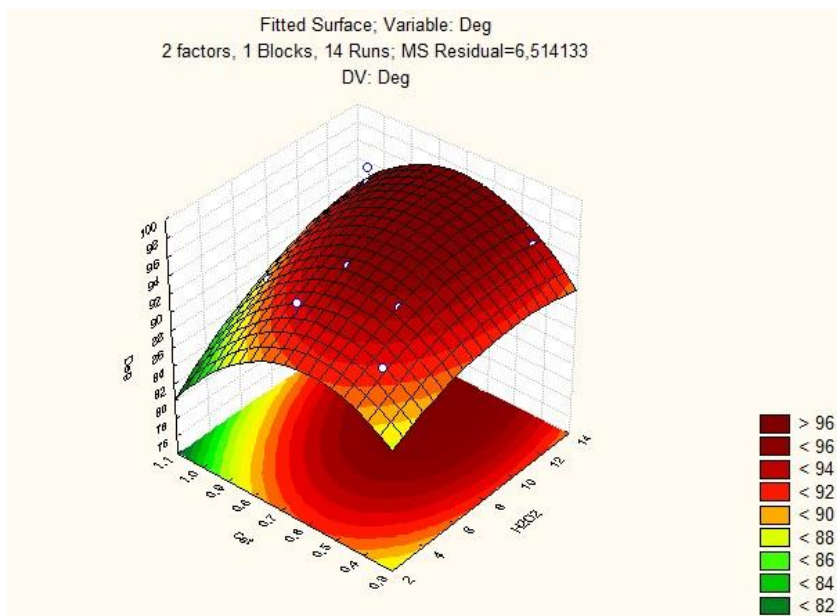


Figura 19 – Superfície resposta da degradação do corante RB5 em 30 minutos.

Fonte: (O AUTOR, 2019).

Verifica-se que o ponto ótimo observado na superfície de resposta (Figura 18) corresponde a $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador e 6 mmol.L^{-1} de H_2O_2 obtendo 96% de degradação do corante RB5 em 30 minutos.

O ponto ótimo obtido apresentou concentrações moderadas tanto de catalisador como de peróxido de hidrogênio. Para fins econômicos, o catalisador apresentou um bom desempenho já que consegue degradar a concentrações moderadas em pouco tempo de reação.

Foi obtida uma degradação superior a 96% nas faixas de concentrações de catalisador $5,5\text{--}8 \text{ g.L}^{-1}$ e de H_2O_2 $7\text{--}14 \text{ mmol.L}^{-1}$, porém no ponto ótimo encontrado, conseguiu um desempenho semelhante com menor gasto de reagente e catalisador.

Na Figura 20 é apresentado um gráfico comparativo da degradação do corante RB5 no ponto ótimo obtido, $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador e 6 mmol.L^{-1} de H_2O_2 , com as melhores resultados obtidos nos gráficos das Figuras 17 e 18.

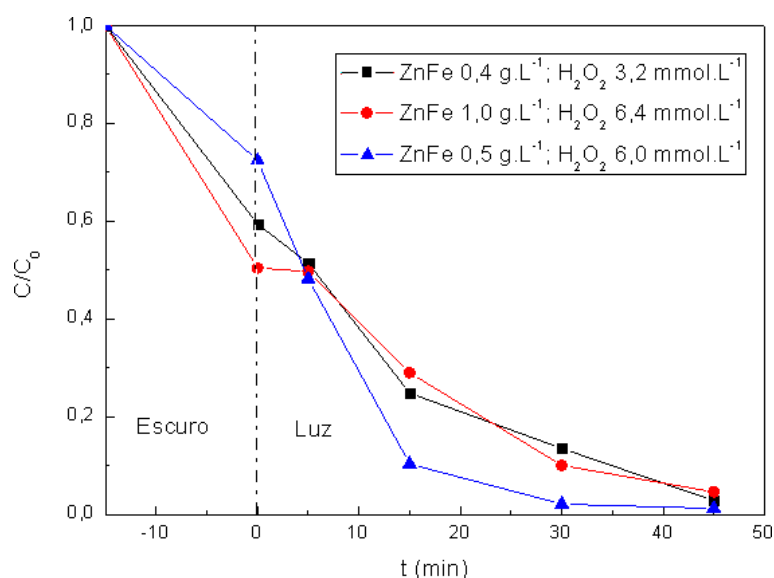


Figura 20 – Gráfico comparativo do ponto ótimo com as demais concentrações.

Fonte: (O AUTOR, 2019).

As concentrações de catalisador e peróxido de hidrogênio no ponto ótimo apresentaram uma melhor degradação por adsorção (escuro) se comparado a 0,4 e 1,0 g.L⁻¹ de ZnFe. No ponto ótimo da concentração de catalisador e de H₂O₂ foram obtidos 27,6% de remoção em 15 minutos e para concentrações de 0,4 e 1,0 g.L⁻¹ foram obtidas 41% e 50% de remoção nesse mesmo tempo respectivamente.

Porém, para degradação do corante em reação foto-Fenton heterogêneo, até os primeiros 15 minutos o catalisador de concentração 0,5 g.L⁻¹ (ponto ótimo) apresentou um melhor desempenho de degradação de 90% do corante RB5, contudo em 45 minutos 100% de degradação do corante têxtil.

Ao final de todo o processo foi obtido 77,2% de conversão de TOC, conversão esta superior se comparado com os resultados obtidos na literatura utilizando POAs (SOON; HAMEED, 2011). O teor de ferro lixiviado na solução foi de 2,5 mgFe.Kg⁻¹ que está dentro da especificação limite de 15 mgFe.Kg⁻¹ de ferro em solução (CONAMA 430/2011).

4.3 PONTO DE CARGA ZERO

Na Figura 21 é apresentado um gráfico pH_i versus ΔpH com intuito de investigar o ponto de carga zero do ZnFe.

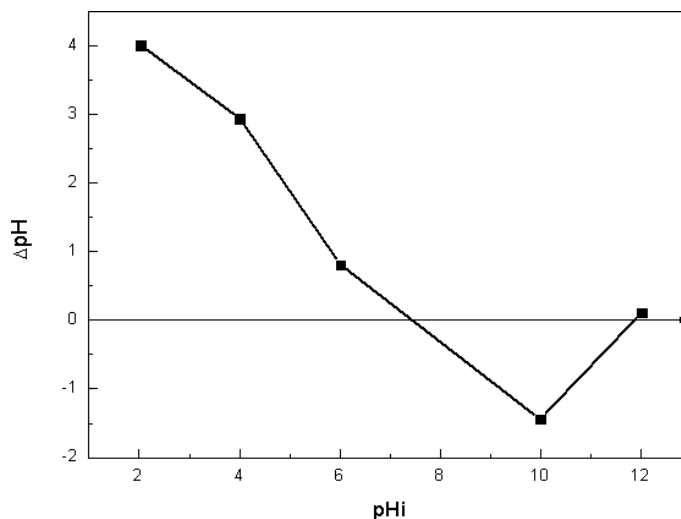


Figura 21 – Gráfico pH_i versus ΔpH do ZnFe.

Fonte: (O AUTOR, 2018).

Ao analisar o gráfico, percebe-se que a pH_i de aproximadamente 7,6 é o ponto de carga zero do catalisador ZnFe. Valor este coerente se comparado com as literaturas para os óxidos de zinco ZnO e de ferro Fe_3O_4 com valores para o ponto de carga zero de 7,5 e 6,5–8, respectivamente (KOSMULSKI, 2004).

Na adsorção do catalisador ao corante ocorrendo neste presente trabalho em pH 3,0 é justificado, pois como o valor de pH abaixo do ponto de carga zero, ($pH < pH_{CZ}$) os grupos superficiais do catalisador predominantes são os catiônicos (a carga superficial é positiva) (MAHMOOD *et al.*, 2011).

Logo, a adsorção do corante Remazol Black 5, que é de caráter aniônico, é facilitada ao catalisador de caráter catiônico em pH ácido.

4.4 MODELO CINÉTICO

Os dados obtidos mediante análise de espectrometria UV-vis na Tabela A1 (Apêndice A) foram utilizados para plotar curva analítica na Figura B1 (Apêndices B) para o corante Remazol Black 5 de $y = 25,6126x - 0,0412$ e $R^2 = 0,999$.

Calculando-se a velocidade da reação r_0 obtida na Equação 7 a partir das diferenças de concentrações iniciais e finais pelo tempo total de 60 minutos, pode-se investigar a cinética da reação a partir do modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) foram considerados obtidos na (Tabela 4).

Tabela 4– Dados obtidos para cálculo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

C_{A0} (mg.L ⁻¹)	C_A ⁻¹	r_0 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	r_0 ⁻¹
20	0,0508	0,2807	3,5629
30	0,0346	0,3927	2,5463
40	0,0260	0,5528	1,8090
50	0,0201	0,7029	1,4227

A partir dos dados obtidos da Tabela 4 foi plotada uma curva do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) linearizado, obtendo-se $y = 70,21922x + 0,02322$ e $R^2 = 0,9939$ (Figura 22).

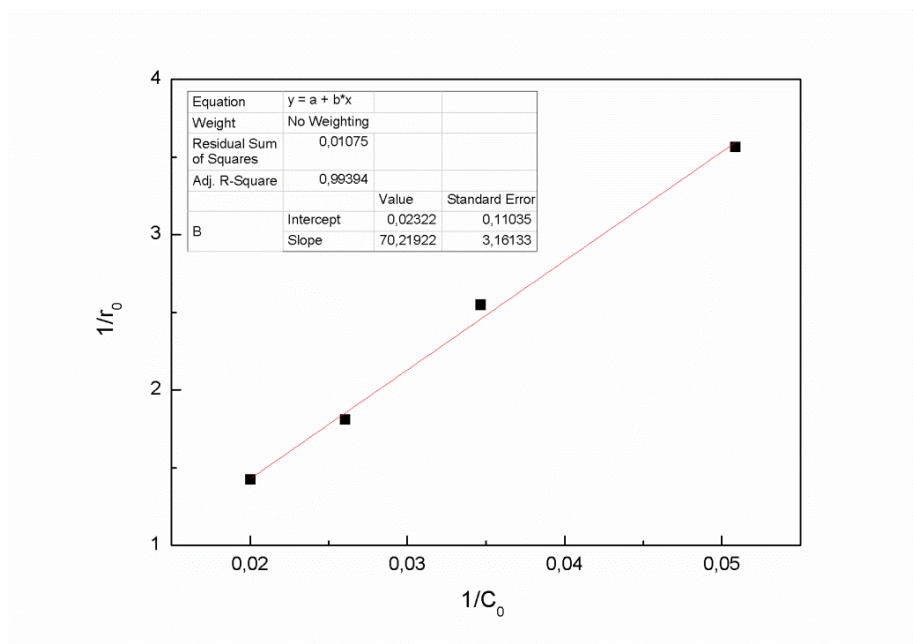


Figura 22 – Curva cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Fonte: (O AUTOR, 2019).

Verificando-se a equação obtida mediante linearização dos dados obtidos com a (Equação 7), encontra-se para o valor da constante cinética Langmuir-Hinshelwood (L-H), $k_{LH} = 43,1 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e para o valor da constante de equilíbrio adsorção/dessorção $K_L = 3,31 \times 10^{-4} \text{ L.mg}^{-1}$.

Os valores das concentrações obtidas a partir das absorvâncias bem como logaritmo neperiano negativo da concentração ($-\ln C_A$) para a linearização de uma reação de pseudo-primeira ordem (Equação 8), os valores inversos da concentração (C_A^{-1}) para a linearização de uma reação de pseudo-segunda ordem (Equação 9), encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados obtidos para cálculo cinético de pseudo 1º e 2º ordens.

Tempo (min)	A	$C_A \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$-\ln C_A$	C_A^{-1}
0	1,4204	36,33894	-3,59289	0,027519
2	1,0636	27,20036	-3,30323	0,036764
4	0,9088	23,23553	-3,14568	0,043038
6	0,7753	19,81625	-2,9865	0,050464
8	0,7498	19,16313	-2,95299	0,052184
10	0,698	17,83639	-2,88124	0,056065

A partir dos dados obtidos da Tabela 5 foram plotados uma curva cinética de pseudo-primeira ordem, obtendo-se $y = 0,06812x - 3,48434$ e $R^2 = 0,8866$ (Figura 23).

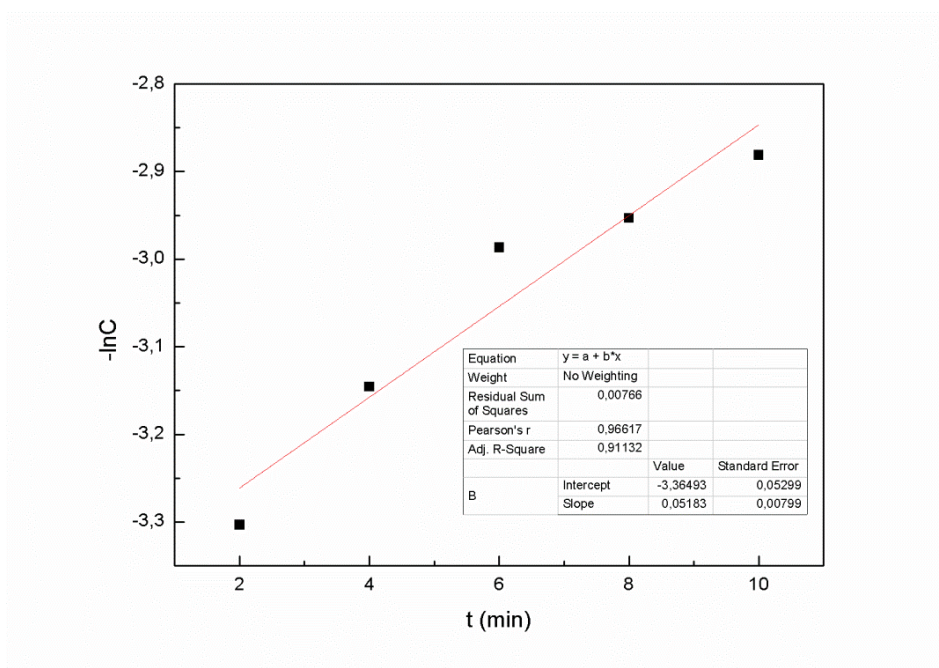


Figura 23 – Curva cinética de pseudo-primeira ordem.

Fonte: (O AUTOR, 2018).

Comparando-se a equação obtida mediante linearização dos dados obtidos com a Equação 11, encontra-se para o valor da constante cinética de pseudo-primeira ordem, $k = 0,06812 \text{ min}^{-1}$.

A partir dos dados obtidos da Tabela 7 foram plotados uma curva cinética de pseudo-segunda ordem, obtendo-se $y = 0,00281x + 0,03031$ e $R^2 = 0,9408$ (Figura 24).

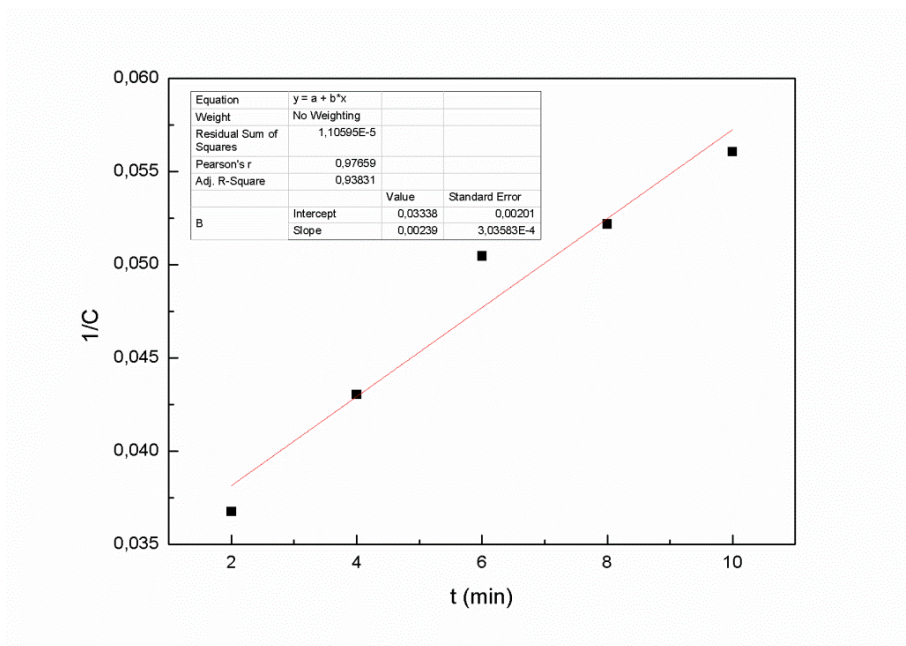


Figura 24 – Curva cinética de pseudo-segunda ordem.

Fonte: (O AUTOR, 2018).

Conferindo-se a equação obtida consoante linearização dos dados obtidos com a Equação 9, encontra-se para o valor da constante cinética de pseudo-segunda ordem, $k = 0,00281 \text{ L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Analisando-se os três modelos cinéticos para reação estudada, verificou-se que o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) é o modelo que melhor se adequou aos dados obtidos da cinética de reação investigada. Pois apresentou um R^2 mais próximo de 1, caráter mais linear se comparado com os demais modelos cinéticos.

4.5 REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

Foram realizados testes de estabilidade e reuso do catalisador no ponto ótimo, $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador e 6 mmol.L^{-1} de H_2O_2 , obtido mediante análise da curva da superfície resposta, onde o catalisador foi facilmente separado para o próximo reuso.

O desempenho fotocatalítico da reutilização do catalisador é apresentado na Figura 25.

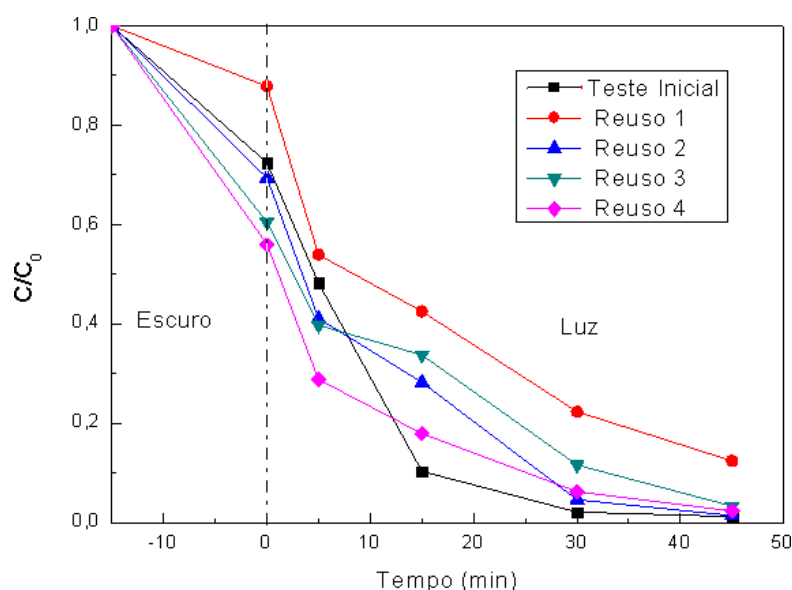


Figura 25 – Reuso de ZnFe na degradação do corante RB5 com $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador e 6 mmol.L^{-1} de H_2O_2 .

Fonte: (O AUTOR, 2019).

Observa-se que foi possível no ponto ótimo fazer cinco ciclos de teste, sendo um teste inicial e quatro reusos.

Foi observada que quanto se aumenta a quantidade de reusos maior é a degradação do corante no processo de adsorção. Destaque para o reuso 2, 3 e 4 que foram obtidos 98% de degradação do corante têxtil em 30 minutos e 100% de degradação de corante.

Ao final de todo o processo de reuso foi obtido 77,5% de conversão de TOC. O teor de ferro lixiviado na solução foi de $1,1 \text{ mgFe.Kg}^{-1}$ que está dentro da especificação limite de 15 mgFe.Kg^{-1} de ferro em solução (CONAMA 430/2011).

O catalisador em questão tem características magnéticas e apresenta estabilidade verificada via quantidade de reusos obtidos não perdendo sua reatividade. Esse desempenho foi melhor que obtido na literatura para catalisadores sólidos na degradação de corante pelo processo foto-Fenton heterogêneo, pois foram obtidos 91% em 30 minutos de reação em luz em até cinco ciclos (CHEN *et al.*, 2017).

4.6 ANÁLISE DE CUSTOS

Para o cálculo de análises de custos foi considerado o tempo de reação para degradar 90% do contaminante (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010), com tempo igual a $t_{90} = 64,02$ minutos para adsorção + reação luz (Equação 11).

$$t = \frac{C_{A0}X_A}{(-r_A)}; \text{ com } X_A = 0,9 \quad (11)$$

Assumiu-se, para efeito de cálculo, uma taxa de fluxo de 1000 L.min^{-1} com o objetivo de analisar o custo de um reator de mistura em operação descontínua. Para o cálculo do volume total (V) de tratamento é dada Equação 12.

$$V = Q \times t_{90} = 1000 \times 64,03 = 64.030 \text{ L} \quad (12)$$

Para o cálculo da Energia (E) necessária para o reator em estudo (Equação 13) e da Energia Unitária (E_{unit}) e o volume de um reator comercial V_{unit} (Equação 14) foi considerado densidade de energia (ε) igual $9,01 \text{ W.L}^{-1}$ (DIAS, 2013).

$$E = V \times \varepsilon = 64.030 \times 9,01 = 576,9 \text{ KW} \quad (13)$$

$$E_{\text{unit}} = V_{\text{unit}} \times \varepsilon = 1.000 \times 9,01 = 9,01 \text{ KW} \quad (14)$$

O número de reatores (n) necessários é calculado a partir da (Equação 15), onde E_{unit} é a energia para um reator.

$$n = \frac{E}{E_{\text{unit}}} = \frac{576,9}{9,01} = 64 \quad (15)$$

Logo o custo total (C_t) pode ser calculado pela (Equação 16) em reais (R\$), onde C é o custo por unidade também em reais (R\$).

$$C_t = n \times C = 64 \times 18.000 = \text{R\$ } 1.152.000,00 \quad (16)$$

Na Tabela 6 é apresentado o cálculo geral do capital de custo a partir do custo total (C_t) (DIAS, 2013; MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010).

Tabela 6 – Cálculo geral do capital de custo.

Item	Custo (R\$)
Reator	C_t
Tubulações, válvulas e eletricidade (35%)	$0,35C_t$
Local de Trabalho (8%)	$0,05C_t$
SubTotal (S)	$1,4C_t = S$
Contrato O&P (20%)	$0,2S$
SubTotal (P)	$1,2S = P$
Engenharia (25%)	$0,25P$
SubTotal (U)	$1,25P = U$
Contingência (30%)	$0,3U$
Capital total	$1,3U$

Fonte: Adaptado de (DIAS, 2013; MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010).

Os valores correspondentes a O&P estão relacionados a encargos de “overhead” e “profit”, onde se aplicam ao custo relacionado com a capacidade do contratante de realizar um determinado serviço e ao recebimento do dinheiro que o contratante receberá por esse serviço, respectivamente (DIAS, 2013; MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010).

A Equação 17 descreve a amortização (A) para um tempo de amortização (n) igual a 35 anos com taxa de amortização (r) de 8% ao ano

$$A = \frac{1,3U \times r}{1 - \left(\frac{1}{1+r}\right)^n} \quad (17)$$

Os custos químicos, elétricos, de reposição de peças, trabalho e analíticos foram inseridas ao O&M.

Foi levado em análise para custo químico o consumo de peróxido de hidrogênio custando a 100% R\$ 4,32/Kg e para os reagentes para síntese do catalisador ZnFe: consumo nitrato de zinco II $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ custando R\$ 60,00/Kg, nitrato de ferro III $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ custando R\$ 130,00/Kg, carbonato de amônio $(NH_4)_2CO_3$ custando R\$ 154,42/Kg e hidróxido de amônio NH_4OH custando R\$ 50,00/L.

Para uma massa de peróxido anual consumida de 151.373 Kg o valor de custo obtido foi de R\$ 653.930,50

Para a síntese do material foram necessários 20,1324 g nitrato de zinco II $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com custo de R\$ 1,20, 13,466 g de nitrato de ferro III $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com custo de R\$ 1,75, 1,2977 g de carbonato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ custando R\$ 0,20 e 28 mL de hidróxido de amônio NH_4OH custando R\$ 1,40 para uma massa total obtida de 8,7626 g de ZnFe com custo total de R\$ 4,55. Considerando que no ponto otimizado de remoção do corante a concentração de ZnFe foi $0,5\text{g.L}^{-1}$, para um volume total de efluente tratado por dia de 64.030 L e por ano de 23.050.800 L temos uma massa total de catalisador por ano de 11,5 toneladas. Logo o custo químico para essa massa de catalisador em um ano foi de R\$ 4.157.922,35 e o custo total químico para H_2O_2 e catalisador foi de R\$ 4.811.852,85

Para o custo elétrico foi analisado a energia consumida pelo sistema de 576,9 kW. O custo foi calculado mediante taxa de R\$ 0,25/kWh (médios) para alta tensão T_{Eat} com fator de potência (F_p) igual 0,6. Logo o custo total elétrico (C_E) anual foi de R\$ 664.588,80 (Equação 18).

$$C_E = E \times T_{\text{Eat}} \times (0,92 \times F_p^{-1} - 1) \quad (18)$$

$$576,9 \times 24 \times 360 \times 0,25 \times (0,92 \times 0,6^{-1} - 1) = \text{R\$ } 664.588,80$$

Para o custo de reposição de peças foi admitido com 30% do custo total anual elétrico, portanto o custo total de reposição de peças foi de R\$ 199.376,64.

O custo de trabalho foi obtido mediante a consideração como frequência geral de trabalho de 316 hora/ano, com taxa de R\$ 308,80/hora (DIAS, 2013), temos que o custo de trabalho anual foi de R\$ 12.260,00.

Já o custo analítico foi determinado a partir da frequência de trabalho a uma taxa adotada de R\$ 360/hora. Portanto, o custo analítico obtido foi R\$ 113.760,00.

O custo total O&M foi de R\$ 5.801.838,29, o valor obtido para a amortização (Equação 16) foi de R\$ 269.847,66. O custo total de operação é obtido mediante a soma do custo total O&M e a amortização com valor total igual a R\$ 6.071.686,12, todos esses dados foram apresentados na Figura 26.

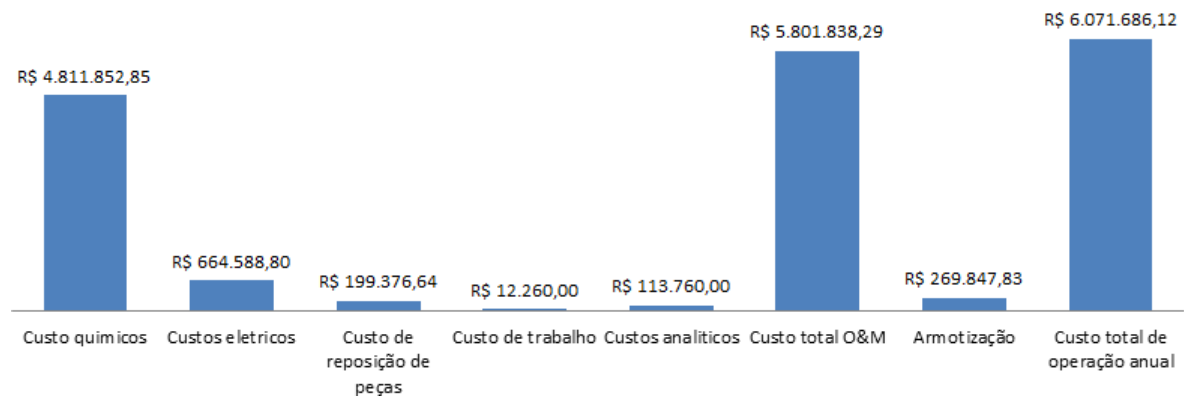


Figura 26 – Gráfico de custos para tratamento de volume anual.

Fonte: (O AUTOR, 2019).

5 CONCLUSÃO

O oxido misto de ZnFe foi obtido mediante co-precipitação de sais de zinco e ferro. Houve a formação de fases de ZnO e Fe₃O₄ com presença de mesoporos e macroporos. No ponto ótimo foi obtido degradação de 100% em 45 minutos para de 6 mmol.L⁻¹ H₂O₂ e de 0,5 g.L⁻¹ catalisador. O modelo de Langmuir-Hinshelwood foi ajustado aos dados. O reuso do catalisador resultou em degradação de 98% após cinco ciclos.

Os resultados obtidos atestam para um elevado potencial do catalisador ZnFe na degradação do corante RB5 mediante a processos oxidativos avançados. Deve-se mencionar que são necessárias análises sobre os subprodutos presentes na remoção do corante em questão bem com a toxicidade dos mesmos para futuros trabalhos.

REFERÊNCIAS

- ALHAWI, T.; REHAN, M.; YORK, D.; LAI, X. Hydrothermal Synthesis of Zinc Carbonate Hydroxide Nanoparticles. **Procedia Engineering**, v.102, p. 356–361, 2015.
- ANCHIETA, C. G.; SEVERO, E. C.; RIGO, C.; MAZUTTI, M. A.; KUHN, R. C.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M.; MOREIRA, R. F. P. M.; FOLETTO, E. L. Rapid and facile preparation of zinc ferrite (ZnFe_2O_4) oxide by microwave-solvothermal technique and its catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton reaction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 141–147, 2015.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; FABRIS, J. D.; HENRIQUES, A. B. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 59–66, 2013.
- AMBROZ, F.; MACDONALD, T. J.; MARTIS, V.; PARKIN, I. P. Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. **Small Methods**, v. 2, p.1-17, 2018.
- APOLLO, S.; ONYANGO, M. S.; OCHIENG, A. Integrated UV photodegradation and anaerobic digestion of textile dye for efficient biogas production using zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 241–247, 2014.
- BABUPONNUSSAMI, A.; MUTHUKURMAR, K. A. review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557–572, 2014.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.
- BORHAN, A. I.; SAMOILA, P.; HULE, V.; IORDAN, A. R.; PALAMARU, M. N. Photocatalytic activity of spinel $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ nanoparticles on removal Orange I azo dye from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1655–1660, 2014.
- BLANCO, J.; TORRADES, F.; MORÓN, M.; BROUTA-AGNÉSA, M.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 469–475, 2014.
- CHEN, L.; TANG, J.; SONG, L-N.; CHEN, P.; HE, J.; AU, C-T.; YIN, S-F. Heterogeneous photocatalysis for selective oxidation of alcohols and hydrocarbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 379–388, 2019.

- CHEN, S.; WU, Y.; LI, G.; WU, J.; MENG, G.; GUO, X.; LIU, Z. A novel strategy for preparation of an effective and stable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of dye. **Applied Clay Science**, v. 136, p. 103–111, 2017.
- DE ARAUJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; POINTER MALPASS, G. R. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient. Água**, v. 11 n. 2, p. 387–401, 2016.
- DE LA CRUZ, N.; DANTAS, R. F.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130–131, p. 249–256, 2013.
- DEVI, L. G.; KUMAR, S. G.; REDDY, K. M.; MUNIKRISHNAPPA, C. Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 459–46, 2009.
- DIAS, Fernando Ferreira da S. 169f. 2013. **Aplicação de processos oxidativos avançados em diferentes reatores no tratamento de efluente contaminado com corante remazol preto b com otimização e análise de custos**. Tese de Doutorado. Recife: PE: UFPE, 2013.
- DIAS, F. F.; OLIVEIRA, A. A. S.; ARCANJO, A. P.; MOURA, F. C. C.; PACHECO, J. G. A. Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 136–142, 2016.
- DINARIEV, O. Y.; EVSEEV, N. V. Modelling of flotation processes by density functional hydro dynamics. **Minerals Engineering**, v. 125, p. 239–251, 2018.
- DOS SANTOS, A.; COSTA, G. S.; PERALTA-ZAMORA, P. Remediação de solos contaminados por processos Fenton: Uma revisão crítica. **Quim. Nova**, v. 40, n. 3, p. 327–333, 2017.
- EXPÓSITO, A. J.; MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; SAN MARTÍN, I.; GONZÁLEZ, J. M. Study of the intensification of solar photo-Fenton degradation of carbamazepine with ferrioxalate complexes and ultrasound. **Journal of Hazardous Materials**, v. 342, p. 597–605, 2018.
- FEI, B-L.; ZHONG, J-K.; DENG, N-P.; WANG, J-H.; LIU, Q-B.; LI, Y. G.; MEI, X. A novel 3D heteropoly blue type photo-Fenton-like catalyst and its ability to remove dye pollution. **Chemosphere**, v. 197, p. 241–250, 2018.

- FENG, Y.; LIU, J.; WU, D.; ZHOU, Z.; DENG, Y.; ZHANG, T.; SHIH, K. Efficient degradation of sulfamethazine with CuCo_2O_4 spinel nanocatalysts for peroxymonosulfate activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 514–524, 2015.
- FERNANDES, N. C.; BRITO, L. B.; COSTA, G. G.; TAVEIRA, S. F.; CUNHA-FILHO, M. S. S.; OLIVEIRA, G. A. R.; MARRETO, R. N. Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests. **Chemico-Biological Interactions**, v. 291, p. 47–54, 2018.
- FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Using the electro flocculation technique for the textile wastewater treatment: a review. **Eixo**, v.2, n.2, p.27–36, 2013.
- FRÖSE, A.; SCHMIDTKE, K.; SUKMANN, T.; JUNGER, I. J.; EHRMANN, A. Application of natural dyes on diverse textile materials. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 181, p. 215–219, 2019.
- FOUST, Alan S.; WENZEL, Leonard A.; CLUMP, Curtis W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013, 952p.
- GALLINA, A. L.; CAMARGO MATHEUS, A. P.; DIAS, B.V.; OLIVEIRA, M. F.; RODRIGUES, P. R. P. Application of carbon steel and Armco iron in the production of hydrogen gas in formic acid. **Matéria**, v.21, n.4, p. 880 – 897, 2016.
- GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. **Revista ABES**, v. 4, n. 76, 2004.
- GURKAN, Y. Y.; TURKTEN, N.; HATIPOGLU, A.; CINAR, Z. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO_2 under UV and sun light irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 113–124, 2012.
- HARTMANN, M.; KULLMANN, S.; KELLER, H. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 9002–9017, 2010.
- HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. **Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação**. Engenharia sanitária e ambiental, v. 2, p. 30-36, 2002.
- HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055p.
- HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 2304–2347, 2011.
- IBRAHIM, I.; ALIA, I. O.; SALAMA, T. M.; BAHGAT, A. A.; MOHAMED, M. M. Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}$) nanocrystals

engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 389–402, 2016.

JÁCOME-ACATITLA, G.; TZOMPANTZI, F.; LOPEZ-GONZALEZ, R.; GARCIA-MENDOZA, C.; ALVAROA, J. M.; GOMEZ, R. Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydrotalcites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 277, p. 82–89, 2014.

KECIĆ, V.; KERKEZ, D.; PRICA, M.; LUZANIN, O.; BECELIC-TOMIN, M.; PILIPOVIC, D. T.; DALMACIJA, B. Optimization of azo printing dye removal with oak leaves-nZVI/H₂O₂ system using statistically designed experimente. **Journal of Cleaner Production**, v. 202, p. 65-80, 2018.

KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 214–224, 2004.

LIMA, M. J.; SILVA, C. G.; SILVA, A. M. T. S.; LOPES, J. C. B.; DIAS, M. M.; FARIA, J. L. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 342–351, 2017.

LIMA, Stevie H. 209f. 2014. **Produção direta de DME a partir de gás de síntese em sistema catalítico misto**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2014.

LIU, K.; QIN, Y.; MUHAMMAD, Y.; Zhu, Y; TANG, R.; CHEN, N.; SHI, H.; ZHANG, H.; TONG, Z.; YU, B. Effect of Fe₃O₄ content and microwave reaction time on the properties of Fe₃O₄/ZnO magnetic nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 781, p. 790–799, 2019.

MACHADO, K.; DO NASCIMENTO, E. A.; ARAUJO, J. C. S. B. Aplicação da biorremediação no estado de São Paulo. **Leopoldianum**, v. 42, n. 116-8, p. 17-34, 2017.

MOHAMED, F.; ABUKHADRA, M. R.; SHABAN, M. Removal of safranin dye from water using polypyrrole nanofiber/Zn-Fe layered double hydroxide nanocomposite (Ppy NF/Zn-Fe LDH) of enhanced adsorption and photocatalytic properties. **Science of the Total Environment**, v. 640–641, p. 352–363, 2018.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G.; Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 990–1003, 2010.

- MAHMOOD, T.; SADDIQUE, M. T.; NAEEM, A.; WESTERHOFF, P.; MUSTAFA, S.; ALUM, A. Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 10017–10023, 2011.
- MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Quim. Nova**, v. 30, p. 198-205, 2007.
- MOLINA, R.; SEGURA, Y.; MARTÍNEZ, F.; MELERO, J. A. Immobilization of active and stable goethite coated-films by a dip-coating process and its application for photo-Fenton systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 212–222, 2012.
- NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 1–26, 2010.
- NOGUEIRA, A. A.; SOUZA, B. M.; DEZOTTI, M. W.C.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Ferrioxalate complexes as strategy to drive a photo-FENTON reaction at mild pH conditions: A case study on levofloxacin oxidation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 345, p. 109–123, 2017.
- PARIDA, K. M.; MOHAPATRA, L. Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 131–139, 2012.
- PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v. 5, ano 29, 2013.
- POTTS, P. J.; TINDLE, A. G.; WEBB, P. C. **Geochemical reference material compositions: rocks, minerals, sediments, soils, carbonates, refractories & ores used in research & industry**. Taylor & Francis, 1992, 317p.
- POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24–35, 2014.
- RODRIGUES, C. S.D.; Borges, R. A.C.; LIMA, V. N.; MADEIRA, L. M. p-Nitrophenol degradation by Fenton's oxidation in a bubble column Reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 774–785, 2018.
- SHI, R.; ZHANG, Y.; WANG, X.; MA, Q.; ZHANG, A.; YANG, P. Electrospun ZnFe₂O₄ nanotubes and nanobelts: Morphology evolution, formation mechanism and Fenton-like photocatalytic activities. **Materials Chemistry and Physics**, v. 207, p. 114-122, 2018.
- SIKANDER, U.; SAMSUDIN, M. F.; SUFIAN, S.; KUSHAARI, K.; KAIT, C. F.; NAQUI, S. R.; CHEN, W–H. Tailored hydrotalcite-based Mg–Ni–Al catalyst for hydrogen production

via methane decomposition: Effect of nickel concentration and spinel-like structures.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, p. 14424–14433, 2019.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, p. 1–16, 2011.

VAN HAANDEL, Adrianus; MARAIS, Gerrit. **O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e aplicações para projetos e operação**. 1. Ed. Campina Grande: Epgraf, 1999. 488p.

WANG, D.; HAN, D.; SHI, Z.; WANG, J.; YANG, J.; LI, X.; SONG, H. Optimized design of three-dimensional multi-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ZnO}/\text{ZnSe}$ microspheres with type II heterostructure for photocatalytic applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 227, p. 61–69, 2018.

WANG, J.; GUO, Y.; GUO, P.; YU, J.; GUO, W.; WANG, X. Degradation of reactive brilliant red K-2BP in water using a combination of swirling jet-induced cavitation and Fenton process. **Separation and Purification Technology**, v. 130, p. 1–6, 2014.

WANG, J.; ZHANG, Q.; SHAO, X.; MA, J.; TIAN, G. Properties of magnetic carbon nanomaterials and application in removal organic dyes. **Chemosphere**, v. 207, p. 377–384, 2018.

XU, M.; PAN, G.; MENG, Y.; GUO, Y.; WU, T.; CHEN, H. Effect of Ce^{3+} on the photocatalytic activity of MAI-Ce ternary hydroxal-cites-like compounds in methylene blue photodegradation. **Applied Clay Science**, v. 170, p. 46–56, 2019.

YANG, C.; ZHANG, J.; HAN, S.; WANG, X.; WANG, L.; YU, W.; WANG, Z. Compositional controls on pore-size distribution by nitrogen adsorption technique in the Lower Shanxi Shales, Ordos Basin. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v.34, p. 1369–1381, 2016.

ZHAO, S.; YI, H.; TANG, X.; KANG, D.; WANG, H.; LI, K.; DUAN, K. Characterization of Zn–Ni–Fe hydroxal-cite-derived oxides and their application in the hydrolysis of carbonyl sulfide. **Applied Clay Science**, v. 56, p. 84–89, 2012.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Tabela A1– Dados obtidos para curva analítica.

Absorbância	Concentração (mg.L ⁻¹)
0,0940	2,4
0,1794	4,6
0,3263	8,3
0,4514	11,6
0,6494	16,6
0,8223	20,8
1,9511	50

APÊNDICE B

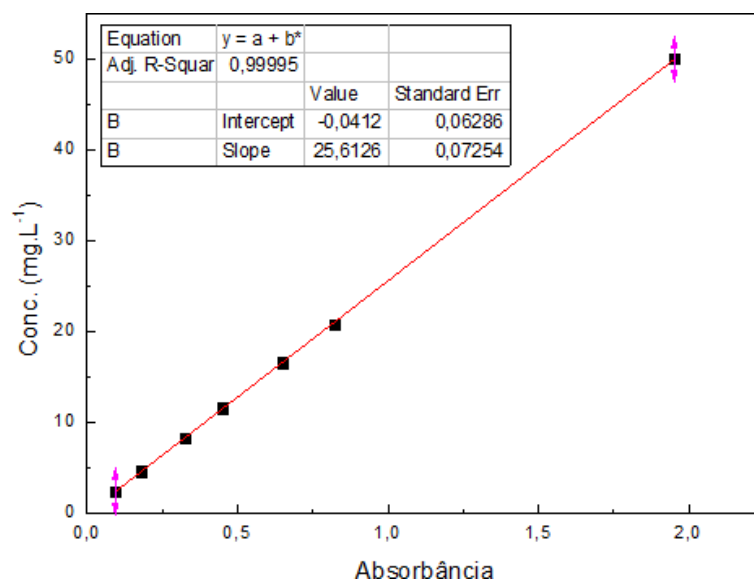


Figura B1 – Curva analítica para o corante RB5.

Fonte: (O AUTOR, 2019).