

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE; UNICENTRO-PR.

**APLICAÇÃO DO MATERIAL MISTO ÓXIDO-HIDRÓXIDO DE FERRO(III) E
ARGILA BENTONITA NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GIANCARLO MELCHIOR DO PRADO

GUARAPUAVA-PR

2013

GIANCARLO MELCHIOR DO PRADO

**APLICAÇÃO DO MATERIAL MISTO ÓXIDO-HIDRÓXIDO DE FERRO(III) E
ARGILA BENTONITA NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS.**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara

Orientador

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi

Co-orientador

GUARAPUAVA-PR

2013

**APLICAÇÃO DO MATERIAL MISTO ÓXIDO-HIDRÓXIDO DE FERRO(III) E
ARGILA BENTONITA NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS.**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em de de 2013

Prof. Dr. Jarem Raul Garcia – UEPG-Pr

Prof. Dr. Ricardo Yoshimitsu Miyahara – UNICENTRO-Pr

Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara

Orientador

Guarapuava

2013

Dedico este trabalho a minha família, que junto comigo, acreditou no sonho de pesquisar, de indagar e buscar novas alternativas, que possam vir a contribuir para uma sociedade limpa e consciente.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Dr. Sérgio Toshio Fujiwara e Dr. Fauze Jacó Anaissi, pela paciência e orientação, parceiros de pesquisa e incansável elucidação de tantas dúvidas que tive pelo caminho.

Aos professores do programa do mestrado, por terem contribuído significativamente na minha aprendizagem e crescimento científico.

Aos colegas, pelo apoio e conselhos nas horas difíceis, pela troca de experiências e colaborações constantes.

SUMÁRIO

Resumo	iv
Abstract	v
1. Introdução	1
2. Objetivos	4
3. Referencial Teórico	5
3.1. Problemas Ambientais.....	5
3.2. Indústria Têxtil.....	6
3.3. Corantes.....	6
3.3.1. História dos corantes.....	7
3.3.2. Classificação dos corantes.....	8
3.3.2.1. Corantes reativos.....	8
3.3.2.2. Corantes azóicos.....	10
3.3.2.3. Corantes dispersos	10
3.3.2.4. Corantes diretos.....	11
3.3.2.5. Corantes ácidos.....	12
3.4. Descarte de corantes em efluentes.....	13
3.5. Danos para saúde.....	14
3.6. Fiscalização.....	14
3.7. Técnicas de tratamento.....	15
3.7.1. Processos oxidativos avançados.....	15
3.7.2. Ozonização.....	17
3.7.3. H ₂ O ₂ /UV.....	18
3.7.4. Fotocatálise Heterogênea.....	19
3.7.5. Fenton.....	19
3.7.6. Foto-fenton.....	20
3.8. Argilas.....	21
3.8.1. Grupo Caulinite.....	22
3.8.2. Grupo Ilita.....	22
3.8.3. Grupo da Montmorilonita.....	22
3.9. Argila Montmorilonita.....	22
4. Materiais e Métodos	23
4.1. Reagentes	23
4.2. Preparação da suspensão de argila.....	23
4.3. Preparação dos materiais mistos por termohidrolise.....	24
4.4. Preparação das placas de vidro.....	25
4.5. Imobilização do material misto sobre as placas de vidro.....	26
4.6. Caracterização	26
4.6.1. Difratometria de raios X.....	26
4.7. Estudo de degradação dos corantes reativos.....	26
4.8. Otimização das variáveis operacionais.....	27

5. Resultados e Discussão	28
5.1. Preparação das lâminas.....	28
5.2. Difração de raiosX (DRX).....	29
5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
5.4. Planejamento fatorial.....	36
5.5. Estudo cinético do processo de degradação do corante preto reativo 5.....	39
5.6. Novo planejamento utilizando maior massa de MMT.....	41
5.7. Estudo cinético utilizando maior massa de MMT.....	42
5.8. Estudo cinético utilizando maior massa de MMT e pH 7.....	44
6. Conclusões	46
7. Bibliografia	47

Lista de Símbolos e Abreviaturas

MMT	Material Misto Óxido-Hidróxido de Ferro/ Argila
pH	Potencial Hidrogênionico
POA	Processo Oxidativo Avançado
BV	Banca de Valência
BC	Banda de Condução
SI	Argila Sódica Importada
Fe	Ferro

Resumo

Giancarlo Melchior do Prado: APLICAÇÃO DO MATERIAL MISTO ÓXIDO-HIDRÓXIDO DE FERRO (III) E ARGILA BENTONITA NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS.

A dissertação avaliou a potencialidade do processo foto-Fenton frente à degradação de corantes reativos, utilizando-se o material misto argila/Fe como catalisador. As análises de caracterização do material misto (MMT) indicam que o Fe foi imobilizado sobre a superfície da argila, pois não correu aumento do espaço interlamelar da argila, e a concentração do Fe no MMT foi de $14,8 \pm 0,7$ % m/m. O planejamento fatorial indicou que processo de degradação do corante é influenciado principalmente pela concentração do peróxido, o pH do meio e a quantidade de MMT tem uma menor influência sobre o processo. O estudo cinético do processo de degradação indicou que ocorreu a degradação de 74% do corante em 100 minutos com o pH do meio igual a 4, a concentração do peróxido de 140 mg/L e 0,06 de MMT. Já em pH 7 ocorreu a degradação de 86% do corante, esses resultados indicam que o pH do meio tem pouca influência sobre o processo quando a concentração de peróxido é de 140 mg/L. A concentração de Fe no MMT após o processo de degradação foi de $13,6 \pm 1,0$ % m/m, esse resultado indica que a quantidade de Fe que lixiviou para o meio reacional durante o processo de degradação foi muito baixa, portanto, o processo de foto-Fenton deve estar sendo mediado pelo Fe imobilizado na superfície do MMT, tratando-se de uma catálise heterogênea.

Palavras chaves: Material Misto, Argila Bentonita, Processo foto-Fenton, Degradação de corantes reativos.

Abstract

Giancarlo Melchior do Prado: APPLICATION OF MIXED MATERIAL OXIDE-HYDROXIDE OF IRON (III) AND CLAY BENTONITE IN DEGRADATION REACTIVE DYES.

The dissertation evaluated the potential of photo-Fenton process opposite the degradation of reactive dyes, using the mixed material clay/Fe as catalyst. The analysis of mixed material characterization (MMT) indicate that Fe was immobilized on the surface of clay, because there was no increase in the interlayer space of the clay, and the concentration of Fe in the MMT was $14,8 \pm 0,7$ % m/m. The factorial planning indicated that process of degradation of the dye is mainly influenced by the concentration of peroxide, the pH of the medium and the amount of MMT has a lower influence on the process. The kinetic study of the degradation process indicated that there was a degradation of 74% of the dye in 100 minutes with the pH of the medium equal to 4, the peroxide concentration of 140 mg/L and 0,06 of MMT. Now at pH 7 there was a degradation of 86% of the dye, these results suggest that the pH of the medium has little influence on the process when the peroxide concentration is of 140 mg/L. The concentration of Fe in the MMT after the degradation process was of $13,6 \pm 1,0$ % m/m, these results suggest that the amount of Fe leached into the reaction medium during the degradation process was very low, wherefore, the process of photo-Fenton must be mediated by Fe immobilized on the surface of the MMT, As regards of a heterogeneous catalysis.

Keywords: Mixed Material, Bentonite Clay, photo-Fenton process, Degradation of reactive dyes.

1. Introdução

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao desenfreado crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. A importância do trabalho está representada pelo propósito de contribuir com a minimização do impacto ambiental, originado pelos resíduos produzidos em atividades industriais.

Do ponto de vista ambiental, o setor têxtil tem se destacado por suas atividades consideravelmente poluidoras. Os efluentes têxteis caracterizam-se tanto pelo grande volume gerado quanto pela baixa biodegradabilidade devido ao uso de corantes têxteis do tipo azo, os quais apresentam um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos. No processo de degradação natural dos corantes que contém este grupo podem ocorrer a formação de subprodutos com potencial mutagênico e carcinogênico [1, 2]. A estimativa da produção mundial de corantes e pigmentos estão entre 750 a 800 mil toneladas ao ano, das quais 26 mil são consumidas anualmente no Brasil [3].

Os sistemas biológicos convencionais de tratamento ajudam na remoção da carga orgânica, porém não são totalmente efetivos devido à baixa biodegradabilidade de azo-corantes, enquanto que os sistemas adsorptivos são métodos não destrutivos, pois apenas transferem de fase, persistindo o problema de disposição final dos resíduos. Devido às limitações dessas técnicas a busca por novas e melhores alternativas de tratamento de efluentes que contém corantes se torna fundamental.

Novos métodos estão sendo estudados com o objetivo de remediar com mais eficácia os efluentes industriais, destacando-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), os quais são baseados na formação do radical hidroxila. Devido a sua alta reatividade ($E^{\circ} = 2,8V$), radical hidroxila pode reagir com uma grande variedade de compostos mineralizando-os até CO_2 e H_2O .

Dentre os POA's, o processo Fenton tem sido bastante utilizado. O processo Fenton caracteriza-se pela reação entre o Fe (II) e o H_2O_2 mostrada na reação 1.



A eficiência desse processo pode ser significativamente melhorada se o sistema for assistido por uma fonte de radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), denominado de sistema foto-Fenton (reação 2) [1].

Neste último, a fotorredução dos íons férricos leva a regeneração dos íons ferrosos, o que permite fechar o ciclo catalítico com formação de dois radicais hidroxila por mol de peróxido de hidrogênio decomposto inicialmente [4-6].

Uma das principais vantagens do sistema Fenton foto assistido está representada pela possibilidade da utilização de fontes de radiação menos energéticas e mais baratas, como o uso da luz solar [7].

Sendo os processos acima mencionados catalisados por íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio reacional tem papel fundamental. Diversos trabalhos evidenciaram que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação. Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de Fe(III) em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com o peróxido de hidrogênio, e conseqüentemente a produção de radical hidroxila.

Sendo o valor do pH de trabalho a principal limitação do processo, pois além da necessidade de ajuste do pH para máxima eficiência do tratamento, uma vez que a maioria dos efluentes têxteis são básicos, há também a necessidade de neutralização após tratamento antes do descarte em corpos d'água.

Para superar essa limitação, estratégias como a imobilização de ferro em formas suportadas estão sendo estudadas. A relevância da imobilização do catalisador está na tentativa de minimizar a problemática do pH e assim trabalhar em valores de pH mais neutros, além disso apresenta vantagens, como a reutilização do ferro, dispensando procedimentos de remoção de ferro que se fazem necessárias considerando que os limites de 15 mg.L^{-1} deste metal impostos para descarte de efluentes tratados [4].

A forma imobilizada de ferro utilizada neste trabalho será o material misto óxido-hidróxido de ferro (III) e argila bentonita, obtido através método térmico, imobilizado em lâminas de vidro.

Um dos principais objetivos do projeto consistiu na assimilação da recente tecnologia de tratamento de efluentes e o desenvolvimento de novos processos, o que poderá favorecer uma transferência de conhecimentos ao setor produtivo.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Síntese e caracterização de materiais mistos óxido-hidróxido de ferro/argila obtidos através do método térmico e sua aplicação na degradação de corantes reativos.

2.2. Objetivos específicos

- Síntese dos materiais mistos;
- Caracterização do material obtido;
- Imobilização do material misto em lâmina de vidro;
- Aplicação dos materiais na degradação de corantes reativos.

3. Referencial Teórico

3.1. Problemas Ambientais

Nas últimas décadas, tornou-se evidente a necessidade de se tomarem providências para o controle da emissão de resíduos, evitando que os recursos naturais como água, solo e ar se tornem ainda mais degradados. Sabe-se que as indústrias, principalmente aquelas que utilizam produtos químicos em suas atividades, são as maiores responsáveis pela geração de resíduos perigosos e o grande alvo de cobrança e fiscalização pela sociedade e pelos órgãos competentes [8].

A maior conscientização dos riscos iminentes à saúde humana e a necessidade de conservação dos recursos naturais têm motivado esforços para minimizar o problema da contaminação. Alguns exemplos são a imposição de legislações mais restritivas, que visem a redução da quantidade e toxicidade das emissões, reciclagem e reuso de resíduos, adaptação e otimização de processos de produção e a substituição de matérias-primas tóxicas. Também é de suma importância a utilização de métodos de tratamento de efluentes e de recuperação de ambientes já contaminados, que satisfaçam as restrições impostas [9].

Parte desta postura está relacionada ao dano direto que pode ser causado ao meio ambiente, entretanto, deve-se também levar em conta a preocupação sócio/mercadológica, onde as empresas tentam tornar sua imagem positiva junto à população, visando tornarem-se mais competitivas num mercado cada vez mais conscientizado, exigente e questionador. Além disso, cabe lembrar que um bom gerenciamento de resíduos pode proporcionar ganho em termos financeiros direta ou indiretamente, pois enquanto que o seu tratamento é custoso e muitas vezes difícil, alternativas como minimização, reuso e reciclagem tem sido vistas como parte da solução do problema [10].

Dentro do contexto de controle da poluição ambiental, a eliminação de substâncias químicas tóxicas presentes nos efluentes de produção se apresenta como um dos fatores mais importantes, o que faz com que o estudo de alternativas de tratamento eficientes e de baixo custo seja uma premente necessidade [11].

3.2. Indústria Têxtil

A indústria têxtil representa um importante setor da economia brasileira e mundial, tendo experimentado considerável crescimento nos últimos anos. Como consequência, essa indústria tem aumentado a produção de esgotos, sendo um potencial contribuinte à degradação do meio-ambiente [12].

Além de provocar problemas estéticos, a descarga de corantes em corpos aquáticos pode causar importante impacto ambiental, principalmente em função da sua interferência nos processos dos fotossintéticos naturais. A maior preocupação, entretanto, está relacionada com a descarga de resíduos contendo corantes azo, os quais podem ser biotransformados no ambiente. Gerando produtos de elevado poder carcinogênico e mutagênico [13].

O grande problema do impacto ambiental relacionado com estas indústrias consiste no elevado consumo de água e no baixo aproveitamento dos insumos, gerando grandes volumes de efluente com elevada carga orgânica e forte coloração, devido à presença de corantes que não são fixados às fibras [14].

A indústria têxtil tem sido alvo de muitas pesquisas, principalmente no que concerne ao tratamento de seus efluentes. Os mesmos são de alta complexidade, pois possuem diferentes composições físicas e químicas, grande diversidade de corantes sintéticos e distintas potencialidades de toxicidade, tornando-os um dos mais difíceis de tratamento e um dos mais poluentes [15].

3.3. Corantes

A produção mundial de corantes e pigmentos é estimada entre 750.000 e 800.000 t/ano sendo que cerca de 26.500 t/ano são consumidas no Brasil. Desta quantidade, aproximadamente 12% dos corantes orgânicos são perdidos durante as etapas de produção e processamento. Esta perda é relativamente pequena comparada com outros poluentes, como pesticidas, solventes e detergentes; porém, é importante enfatizar que a aplicação destes materiais geralmente envolve diluição, gerando um grande volume de efluente líquido [16].

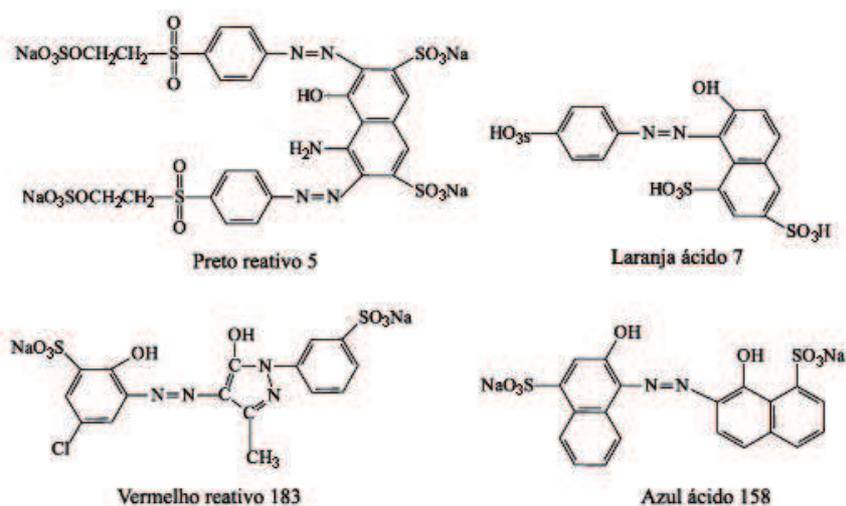


Figura 1. Alguns exemplos de corantes utilizados na indústria têxtil.

3.3.1. História dos corantes

Relatos históricos dizem que os corantes já estão sendo utilizados há mais de 20 mil anos, caçadores da era Glacial pintavam as paredes das cavernas onde viviam com fuligem, estas obras persistem por milênios.

Em 1856 William H. Perkin através de uma reação de oxidação da fenilamina com dicromato de potássio obteve um precipitado e ao limpar os resíduos observou uma cor avermelhada, obtendo assim um novo corante que denominou Púrpura de Tiro (Mauve), esta descoberta impulsionou os químicos a sintetizarem novos corantes sempre utilizando a anilina como ponto de partida.

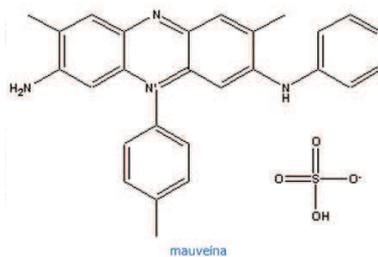


Figura 2. Corante de cor avermelhada denominado mauveína “Mauve” [17].

Atualmente 90% dos corantes utilizados são sintéticos, devido ao custo do cultivo e extração serem maiores que a produção sintética. Os corantes destacam uma área vasta na química, pois além de indústrias têxteis, outros setores como artefatos de couros, indústrias alimentícias, tintas e plásticos fornecem uma grande demanda do produto [18].

A estimativa é que nos últimos 100 anos cerca de 100.000 corantes sintéticos foram produzidos em escala industrial e, perto de 2.000 estão disponíveis para o consumo têxtil, essa grande quantidade esta relacionada com o tipo de fibra, que propicia uma maior ou menor fixação de um certo corante [19].

3.3.2. Classificação dos Corantes

A classificação dos corantes pode ser pelo tipo de fibra, tais como corantes para nylon, algodão, poliéster, etc.; pelos métodos de aplicação no substrato, ou seja, pela maneira que eles são fixados à fibra têxtil (corantes diretos, reativos, à cuba, etc.), e de acordo com a sua estrutura química, como por ex.: azo, antraquinona, indigóides, etc.) [15].

Para identificar os corantes usa-se o *Color Index* onde contém uma lista organizada dos diversos tipos de corantes com nomes e números [20].

3.3.2.1. Corantes Reativos

São espécies que contém um grupo que reage formando uma ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras da celulose, grupos amino, hidroxila e tióis das fibras e também grupos aminos de poliamidas. Os principais corantes reativos são os que contém o grupo

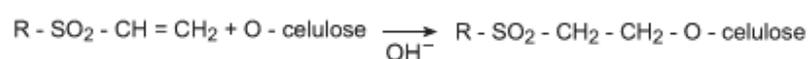
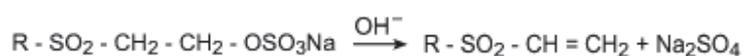
funcional azo e antroquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfona como grupo reativo. Apresentam alta solubilidade em água e produzem uma ligação covalente com a fibra dando uma maior estabilidade para a cor desejada, e quando comparado aos demais corantes é o que obtém a maior intensidade de cores [21].

Apresentam baixo nível de fixação nas fibras isto acarreta em uma eliminação muito grande de corantes em efluentes, porém estes corantes são amplamente utilizados devido aos processos de tingimento serem simples no tingimento de algodão [22].

Portanto, banhos de tingimento contendo corantes reativos além dos auxiliares químicos e sais contêm também corantes hidrolisados [23].

A remoção destes corantes de efluentes é ambientalmente importante, pois, são considerados altamente tóxicos para a vida aquática, afetando processos simbióticos, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, conseqüentemente, reduzindo a atividade fotossintética. Sabe-se que efluentes contendo corantes são muito difíceis de tratar, uma vez que estes são molecular recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbia e estáveis a agentes oxidantes [24].

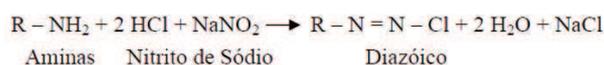
Entretanto, admite-se que o maior problema ambiental envolvendo corantes esteja representado pela ampla utilização de azocorantes, espécies químicas de reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico. Uma vez que azocorantes representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, a necessidade de novas tecnologias de tratamento é importante [25].



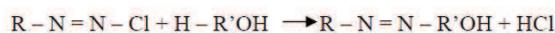
Reações 3 e 4. Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula.

3.3.2.2. Corantes Azóicos

Largamente utilizados são denominados corantes azo devido ao grupo $-N=N-$, quando reage ácido nitroso com anilina o resultado é um íon diazótico (reação 5), que reage com outros compostos através de condensação para formar os corantes azóicos (reação 6).



reação 5



reação 6

São compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (e.g. naftol) que apresenta alta afinidade por celulose [26].

A adição de um sal de diazônio (RN^{2+}) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água [27].

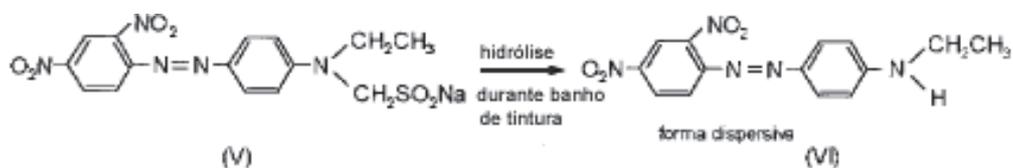
O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade [26].

Representam cerca de 50% da produção mundial de corantes e são amplamente utilizados em diferentes tipos de indústrias, tais como curtumes, indústrias têxteis, alimentícias, de cosméticos e de papel, sendo a indústria têxtil o maior consumidor. Além disso, alguns corantes azoicos e seus subprodutos, como as aminas aromáticas, são altamente cancerígenos. As aminas aromáticas são formadas como metabólitos da clivagem redutiva das ligações azo, e muitas vezes são mais tóxicas do que as moléculas intactas dos corantes [27].

3.3.2.3. Corantes Dispersos

Dentre as várias classes de corantes sintéticos utilizados na indústria têxtil, os corantes dispersos merecem atenção. São compostos aromáticos não iônicos, na maioria

contêm grupos azo como cromóforo, são pouco solúveis em água e altamente utilizados na tintura de fibras sintéticas, tais como poliéster, triacetato de celulose e poliamidas. A adição de agentes dispersantes durante a etapa de tintura sob alta temperatura (80 ° C) é uma das responsáveis pelo transporte do corante à fibra hidrofóbica, cuja etapa tem mudado a concepção desses corantes como prováveis poluentes de águas superficiais. Esses corantes formam sistemas de micelas estáveis nestas soluções, que são facilmente transportadas em meio aquoso, contribuindo para sua presença em águas superficiais, para sua acumulação em sedimentos, solos e conseqüente contaminação da água potável oriunda de estações de tratamento de água. A preocupação com rejeitos contendo essa classe de corantes tem crescido nos anos mais recentes, devido a suas comprovadas propriedades mutagênicas [28].



Reação 7. Exemplo de corante solubilizado temporariamente através da reação de hidrólise (V- corante vermelho de lonamina KA).

3.3.2.4. Corantes Diretos

Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituídas principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazo, triazo e etc.) ou pré-transformadas em complexos metálicos [26].

Nas últimas décadas as atividades de pesquisa dos fabricantes de corantes diretos têm sido relativamente pequenas quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corantes. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito [26].

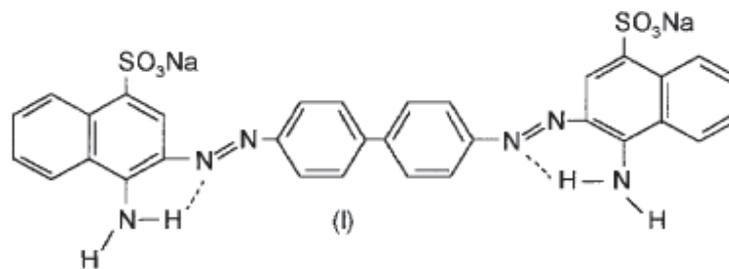


Figura 3. Exemplo de corante direto (I- corante vermelho congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforo.

3.3.2.5. Corantes Ácidos

O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação [26].

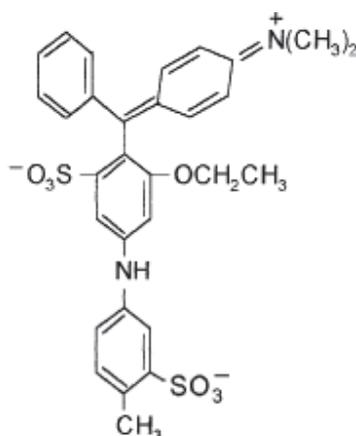


Figura 4. Estrutura molecular do corante ácido violeta.

3.4. Descarte de corantes em efluentes

Durante um processo de tingimento onde ocorre a fixação da tintura nas fibras cerca de 20% é descartado em efluentes, isto implica em uma problemática ambiental que atinge o setor têxtil. Um dos aspectos que é com frequência abordado é a grande diversidade de tipos de corantes, sendo necessárias técnicas específicas para eliminação deste poluente [29].

Estes corantes quando descartados de maneira inadequada em águas naturais causam uma série de desequilíbrios ecológicos atingindo até mesmo a saúde pública. Quando diminui a transparência de um corpo de água a solubilidade dos gases diminui causando danos a organismos aquáticos, estimativas indicam que os poluentes possam persistir por 50 anos e, quando este corante degradado de forma ineficaz são muito mais prejudiciais ao meio ambiente do que o próprio corante [29].

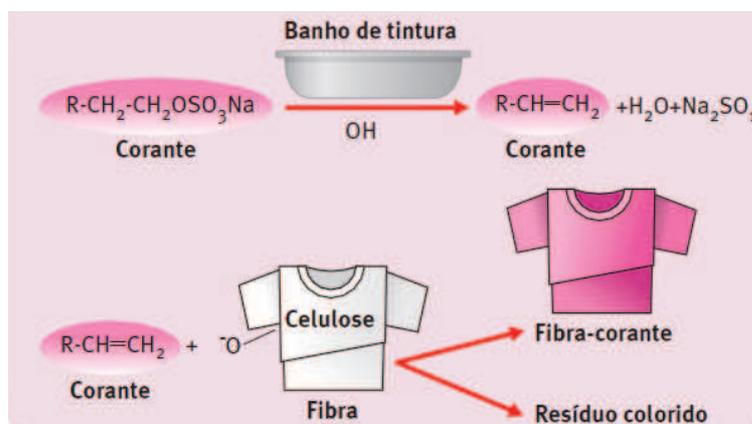


Figura 5. Exemplificando o processo de tintura do algodão com corantes reativos [30].

3.5. Danos para saúde

Os danos a saúde são os mais variados alguns apresentam toxicidade muito alta podendo levar a morte imediata, outros dependendo do tempo de exposição causam dermatites, problemas respiratórios, e quando ingeridos, podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas. Existem relatos de alguns corantes causarem

câncer na bexiga, fígado. Cerca de 3.000 corantes causadores de câncer não são mais produzidos, alguns corantes durante os processos de tinturas liberam grande quantidade de metais pesados e substâncias tóxicas, algumas plantas podem acumular essas substâncias e servir de alimento contaminado a outro organismo.

3.6. Fiscalização

O órgão responsável pela fiscalização dos danos ao meio ambiente é denominado *Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry (ETAD)* criado desde 1974, este órgão tenta fiscalizar a fabricação e uso dos corantes, através de publicações de artigos e periódicos. O problema principal é que os governantes sempre estipulam limites de descartes cada vez maiores e em países em desenvolvimento a fiscalização é ainda menor [30].

3.7. Técnicas de tratamento

O tratamento de efluentes têxteis contendo corantes é difícil e ineficiente se forem utilizados os processos convencionais porque os corantes apresentam estruturas complexas, de natureza sintética, além de serem estáveis à luz e temperatura. Há basicamente três tipos de tratamento utilizados para os efluentes têxteis: físicos, químicos e biológicos. Os métodos físicos incluem diferentes métodos de precipitação, incluindo coagulação, floculação e decantação, adsorção em carvão ativado e biossorção. Os métodos químicos mais comuns são os processos oxidativos, que incluem os reagentes de Fenton, e os fotoquímicos na presença de H_2O_2 ou TiO_2 , e os que ocorrem a partir da clivagem do anel aromático da molécula corante. Os tratamentos biológicos podem ser classificados segundo a presença do oxigênio no processo, em aeróbicos ou anaeróbicos e apresentam grande potencial, pois não têm custo elevado de operação. Nos processos biológicos podem ser empregados diferentes micro-organismos, incluindo bactérias e fungos, pois eles são fáceis de manipular, têm velocidade de crescimento rápida e alta capacidade de adaptação [31].

3.7.1. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

A busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes, assim como o desenvolvimento de processos limpos, com menos geração de resíduos, têm sido alguns dos grandes objetivos de pesquisadores preocupados com o ambiente. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se apresentando como uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes utilizando reações de oxidação iniciadas por radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$). Esses processos têm como principal vantagem a completa destruição de contaminantes orgânicos, convertendo-os em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos e, vêm sendo muito estudados e empregados na remoção de corantes e no tratamento de efluentes de indústrias têxteis [32].

A transformação dos poluentes pela oxidação pode favorecer o emprego de técnicas físico-químicas ou biológicas de tratamento complementar [33].

Os radicais podem reagir com os contaminantes orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura do composto-alvo. Hidrocarbonetos alifáticos são susceptíveis a reações de abstração de hidrogênio, produzindo radicais orgânicos que rapidamente se ligam ao oxigênio molecular e geram radicais peróxido que, por sua vez, iniciam reações oxidativas em cadeia, levando o substrato orgânico a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (mineralização) [34].

Compostos orgânicos que contêm ligações π (insaturados e aromáticos) reagem preferencialmente por adição eletrofílica, formando radicais orgânicos [34].

No caso dos hidrocarbonetos halogenados ou com alto grau de impedimento estérico, os mecanismos de reação supracitados são desfavorecidos e predomina a transferência eletrônica [34].

Embora os processos oxidativos avançados apresentem significativas vantagens sobre os métodos convencionais de tratamento, um dos obstáculos para a aplicação dos POAs em larga escala tem sido atribuído ao elevado custo de reagentes, e ao custo operacional envolvendo as fontes de energia como a luz ultravioleta [27].

Os POAs são classificados em sistemas homogêneos, que utilizam peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em combinação com íons de ferro II (Reativo de Fenton), ozônio (O_3), luz ultravioleta (UV) ou ultra-som (US); e sistemas heterogêneos que utilizam óxidos ou

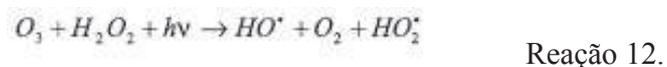
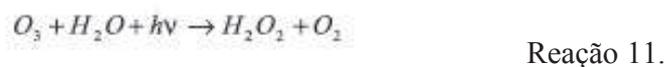
metais fotoativos, como o dióxido de titânio (TiO₂), um dos catalisadores mais empregados nesse tratamento [35].

Tabela 1. Principais processos homogêneos e heterogêneos [36].

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	SEM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)
	SISTEMAS HETEROGÊNEOS
COM IRRADIAÇÃO	
TiO ₂ /O ₂ /UV	
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
SEM IRRADIAÇÃO	
ELETRO-FENTON	

3.7.2. Ozonização

O ozônio pode atuar na oxidação de contaminantes por mecanismo direto ou indireto. No primeiro, a molécula de ozônio reage diretamente por ataque eletrofílico a átomos com uma densidade de carga negativa ou a insaturações. O mecanismo indireto envolve a produção de radicais hidroxila em meio alcalino (Reações 8 a 10) ou por irradiação do ozônio (Reações 11 e 12) [34].



A principal vantagem em se utilizar O_3 para gerar radicais hidroxila é que sua absorvidade molar é bem maior que a do H_2O_2 e, portanto, pode ser aplicado ao tratamento de efluentes com alta absorvância [34].

A ozonização não requer necessariamente o uso de irradiação, uma vez que os radicais HO podem ser produzidos pela combinação de O_3 e H_2O_2 . No entanto, perdem-se as contribuições da fotólise do H_2O_2 e a fotoativação do contaminante orgânico, embora esta última seja irrelevante na maioria dos casos [34].

Pode-se ainda aplicar a combinação $O_3/H_2O_2/UV$, o que acelera a produção de radicais hidroxila (Reação 12), aumentando a eficiência do processo [34].

As desvantagens da ozonização estão relacionadas ao custo de produção do O_3 , a limitações por transferência de massa do O_3 gasoso à fase aquosa e à formação de bromatos.

3.7.3. H_2O_2/UV

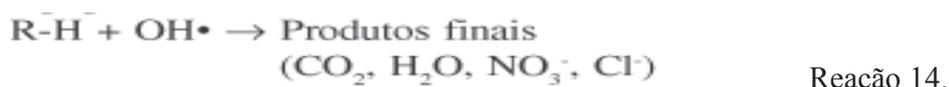
A combinação entre a luz UV e H_2O_2 é um dos processos mais utilizados para tratamento dos diferentes poluentes em água, porque o peróxido de hidrogênio, como oxidante, traz uma série de vantagens em comparação aos outros métodos de tratamento químico ou fotoquímico como a geração de dois radicais hidroxila. [37].

O processo H_2O_2/UV pode levar à degradação completa e à conversão a CO_2 e H_2O e sais inorgânicos da maioria dos contaminantes orgânicos [35].

A fotólise do H_2O_2 pela radiação UV gera dois radicais hidroxila (reação 13), que agem degradando a matéria orgânica e formando compostos mais simples (reação 14). Quando o H_2O_2 está em excesso pode ocorrer uma reação paralela, que diminui a razão de degradação da matéria orgânica (reação 15). Isso ocorre porque o H_2O_2 em excesso age capturando radicais hidroxilas [35].

O peróxido de hidrogênio, o qual possui um alto poder oxidante (1,77 V), tem ampla aplicação na indústria, sendo utilizado no branqueamento de papel, na manufatura de alimentos e no tratamento de efluentes. Contudo, o uso do H_2O_2 pode não ser suficiente para a degradação de muitos poluentes, como fenóis, amins e outros compostos recalcitrantes, tornando-se necessário o complemento deste com outras substâncias.

Quando utilizado em conjunto com agentes catalíticos (compostos de ferro, luz UV, semicondutores, etc.) pode ser convertido em radicais hidroxilas que possui reatividade interior apenas ao flúor [38].



3.7.4. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos [38].

A fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO₂) por luz solar ou artificial.

Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais HO• a partir de

moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor [39].

3.7.5. Fenton

Em função da baixa toxicidade, fácil obtenção e do baixo custo dos reagentes, a geração de radical hidroxila a partir da reação do ferro com o peróxido de hidrogênio é freqüentemente utilizada como alternativa para tratamento de resíduos. Essa reação foi proposta originalmente por Henry J. H. Fenton, em 1894, para a oxidação do ácido tartárico e é atualmente conhecida como "reação Fenton". A combinação de peróxido de hidrogênio e íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} com radiação ultravioleta (UV), denominado processo foto-Fenton, produz mais radicais hidroxilas quando comparado ao método Fenton convencional (Fe^{2+} com H_2O_2) ou à simples fotólise, aumentando a eficiência na degradação de poluentes orgânicos, atribuída principalmente à foto-redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} [40]. Entretanto, é necessária a adição de ativadores como sais ferrosos. Os compostos orgânicos também são removidos por coagulação, que acontece durante a etapa de formação do lodo. O POA/Fenton ocorre em um reator simples, sem a necessidade de equipamentos complexos e condições extremas de temperatura e pressão [41].

Nesse processo o peróxido de hidrogênio é acrescentado a uma solução ácida (pH = 2-3) contendo íons Fe^{+2} , para produção de radicais hidroxila livres. A reação de Fenton pode ser considerada como um pré-tratamento para efluentes complexos ou como técnica para a degradação de compostos recalcitrantes ao tratamento biológico. Em plantas-piloto de grande porte, a reação geralmente é realizada à temperatura ambiente, porém, são usadas excessivas quantidades de ferro, como também de peróxido de hidrogênio. As principais desvantagens desse método são: a adição significativa de ácido e álcali para alcançar o pH exigido; a necessidade de remover o ferro residual, e a conseqüente produção de grandes volumes de lodo [42].

Apesar da grande eficiência na remoção completa de poluentes orgânicos, a utilização do Reagente de Fenton é economicamente inviável no caso de grandes volumes de efluentes, havendo a necessidade de sua associação a outros tipos de tratamentos físico-

químicos ou biológicos e/ou tratamento de parte do efluente bruto, ou seja, somente a fração realmente concentrada, biorrecalcitrante e tóxica [43].



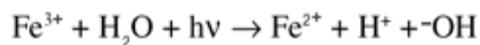
Reação 16.

3.7.6. Foto-Fenton

Esse processo apresenta, além da sua alta eficiência, algumas vantagens com relação a outros processos como o baixo custo e pronta disponibilidade comercial do oxidante, baixo investimento capital e, por apresentar características espectrais que permitem utilizar aproximadamente 18 % da energia solar incidente, pode reduzir a zero os custos com energia, tornando-se mais atraente para aplicação industrial. Ao final do processo, apesar de o ferro não ser um elemento tóxico, íons presentes podem ser facilmente separados da água residual por precipitação com elevação do pH, enquanto que o peróxido de hidrogênio será consumido durante irradiação [44].

A reação foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) tem atraído grande interesse no tratamento de efluentes devido ao seu alto poder oxidante que, gerando radicais hidroxila, é capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos^{1,2}. A concentração residual de peróxido de hidrogênio é um parâmetro crucial no processo de fotodegradação de contaminantes por reação foto-Fenton, visto que uma vez consumido, a reação não prossegue, sendo necessária a sua reposição. Um método simples e rápido para monitorar H_2O_2 em linha é de extrema importância, pois permite otimizar a eficiência da fotodegradação. A reação entre H_2O_2 e V(V) em meio ácido vem de encontro a esta necessidade [45].

Uma desvantagem apresentada pelos sistemas mencionados consiste na necessidade de condições ácidas ($\text{pH} < 3$), de maneira a evitar a precipitação de óxidos férricos hidratados. Este inconveniente promove a necessidade da remoção de consideráveis quantidades de lodo após o tratamento [46].



Reação 17.

3.8. Argilas

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulação fina, que quando umedecido com água apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais, sendo os mesmos, silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro), oxigênio e hidroxilas [47].

Nas últimas décadas surgiram muitos estudos que objetivaram melhorar estruturalmente as argilas naturais como a atapugita, caulinita, e montmorilonita com o ancoramento de espécies que atuam dentro da estrutura como novos sítios reativos atribuindo a estes materiais, maior poder reativo e possibilitando que tal material seja aplicado para os mais diversos fins, como por exemplo: em processos de adsorção, catálise, em nanocompósitos, na produção de sensores e eletrodos, na utilização como bactericida no combate a patogênicos. Os materiais lamelares naturais modificados despertam grande interesse no meio científico e tecnológico, estes materiais apresentam características físico-químicas que possibilitam sua utilização nos mais variados setores de atividades [48].

Nanocompósitos de polímero com argilosilicatos podem ser utilizados em uma ampla faixa de novas aplicações, e em uma escala competitiva com outros materiais convencionais [49].

Em um argilo mineral os elementos que apresentam-se em maior proporção são (Oxigênio, Silício, Alumínio, Ferro, Magnésio, Potássio, e Sódio), as argilas podem ser separadas em 7 grupos segundo seus modelos estruturais tridimensional: grupo da Caulinita, grupo da Ilita, grupo da Montmorilonita, Clorita, Vermiculita, grupo dos Interstratificados e grupo da Paligorskita e Sepiolita [50].

3.8.1. Grupo da Caulinita

O grupo da caulinita, caracterizado por apresentar predominância de argilominerais cuja estrutura cristalina é constituída caracteriza-se pela existência de “camadas” constituídas pela alternância de uma “folha” tetraédrica de átomos de silício e oxigênio e de uma “folha” octaédrica de átomos de alumínio e hidroxilas, por isso designadas camadas 1:1 [51].

3.8.2 – Grupo da Illita

Apresentam estrutura cristalina em que as camadas são constituídas por três folhas, sendo uma central dioctaédrica ou trioctaédrica de alumínio e hidroxilas ligada a duas folhas tetraédricas de silício e oxigênio, tendo entre as camadas cátions de potássio adsorvidos [51].

3.8.3 – Grupo da Montmorilonita

Como o grupo da illita, reúne argilominerais com camadas 2:1, constituídas de 3 folhas, diferenciando-se daquele principalmente pelos tipos e hidratação dos cátions adsorvidos entre camadas; as argilas deste grupo são também denominadas esmectitas [51].

3.9 – Argila Montmorilonita

Estas argilas são filossilicatos lamelares do tipo 2:1, por apresentarem em sua estrutura básica dois octaedros de alumínio e magnésio em combinação com um tetraedro de sílica. Substituições isomórficas de silício Si^{+4} por Al^{+3} no tetraedro de sílica e de Al^{+3} por Mg^{+2} no octaedro causam um excesso de cargas negativas dentro das lamelas da montmorilonita, as quais são contra-balanceadas em solução por cátions como Ca^{++} e Na^{+} situados entre as mesmas. Além destes cátions, substâncias positivamente carregadas, como íons alquilamônio, podem ser inseridos no interior das lamelas, gerando um derivado organofílico, ou organoargila, de maior espaço interlamelar e passível de alteração de estrutura e propriedades [52].

A nanoargila montmorilonita vem sendo fonte de constantes estudos de intercalação química e esfoliação, pois possui origem natural e vantagens como boas capacidade de delaminação, alta resistência a solventes, estabilidade térmica para suportar os processos de transformação e elevada razão de aspecto [49].

4. Materiais e Métodos.

4.1. Reagentes

- Argila Sódica Importada (SI) do grupo esmectita, denominada de bentonita com predominância do argilomineral montmorilonita;
- Cloreto férrico hexa hidratado $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, PA);
- Peróxido de Hidrogênio;
- Lamina de microscópico GLOBAL TRADE TECHNOLOGY lisa 25.4X76.2mm;
- Corante preto reativo 5 (C.I. 20505). Estrutura do corante representado na figura 6.

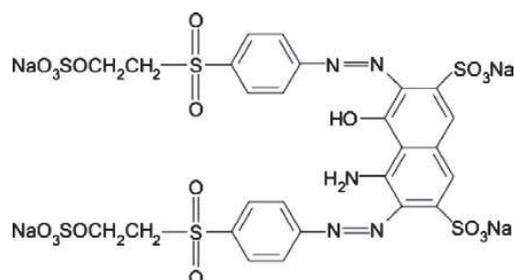


Figura 6. Estrutura do corante preto reativo 5.

4.2. Preparação da suspensão de argila

Foi utilizada na forma de suspensão 2% (m/V) a argila comercial Sódica Importada (SI) preparada pela dispersão em água ultra pura e mantidas sob agitação por um período de aproximadamente 36h onde é possível observar uma maior homogeneidade do sistema.



Figura 7. Foto ilustrando a suspensão 2% da argila Sódica Importada.

4.3. Preparação dos Materiais Mistos por Termohidrolise

Em 2L de suspensão da argila 2% foram dissolvidos 54 gramas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MM 270,30 g/mol), essa mistura foi agitada por 4 horas [53]. Posteriormente levou-se a mistura para estufa por 48 horas a uma temperatura constante de 70 °C ideal para que ocorra a hidrólise do sistema. Após o período determinado identificou o pH do sobrenadante 1,49-1,52, o material obtido foi lavado afim de estabilizar o mantendo entre 3-4. Com a finalidade de facilitar a designação do material misto a ele foi atribuído a sigla MMT.



Figura 8. Foto do material misto MMT obtido após um período de 48h [53].

4.4. Preparação das placas de vidro

As laminas de vidro foram lixadas para fornecerem uma maior superfície de aderência, a melhor aderência foi avaliada com um jato de água uniforme após o material ser colocado sobre as lâminas, após esse processo as placas foram lavadas com detergente e em seguida com álcool isopropílico e secas em estufa. A Tabela 2 apresenta a composição das lâminas de vidro utilizadas.

Tabela 2. Composição Química do Vidro Natural (ou Vidro Neutro ou Vidro tipo soda-cal)

dióxido de silício	SiO ₂	72,00%
óxido de sódio	Na ₂ O	14,50%
óxido de potássio	K ₂ O	0,30%
óxido de cálcio	CaO	7,05%
óxido de magnésio	MgO	3,95%
óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	1,65%
óxido férrico	Fe ₂ O ₃	0,06%

4.5. Imobilização do material misto sobre as placas de vidro

Os catalisadores suportados foram preparados adicionando, com o auxílio de um conta gotas, o MMT sobre a superfície da lamina de vidro previamente preparada, a massa de material misto adicionada foi controlada por pesagem direta da massa líquida de aproximadamente 1,5g em balança analítica. Após a aplicação do material misto, as

lâminas foram levadas a estufa para secagem a uma temperatura de aproximadamente 70°C. Após a secagem as laminas com MMT foram pesadas. A quantidade MMT imobilizado nas laminas foi de $0,0230 \pm 0,0030\text{g}$, as laminas fora desse intervalo de massa foram descartadas.

4.6- Caracterização

4.6.1. Microscopia ótica

Imagens de Microscópio Ótico Binocular Profissional com aumento de 1000x foram retiradas para observações de superfície de contato.

4.6.2. Difratometria de raios X

Os difratogramas de Raios-X do MMT foram obtido por um aparelho modelo D2 PHASER da Bruker, com radiação Cu K α com um ângulo de varredura de (5-70) com passo 0,5°.

4.6.3. Microscopia eletrônica de varredura

As micropias eletrônicas de varredura foram obtidas Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM3000. As amostras foram depositadas nos stubs sem tratamento específico.

4.7. Estudos de degradação dos corantes reativos

O estudo de degradação do corante foi realizado em um reator fotoquímico clássico de 1000 mL de capacidade, equipado com refrigeração por água, e agitação magnética. A radiação visível foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro (Figura 9). Alíquotas foram coletadas a cada 10 min. A degradação do corante modelo (preto reativo 5) foi monitorada por espectroscopia UV-Vis, utilizando-se como resposta a diminuição do sinal registrado no máximo de absorção (597 nm).

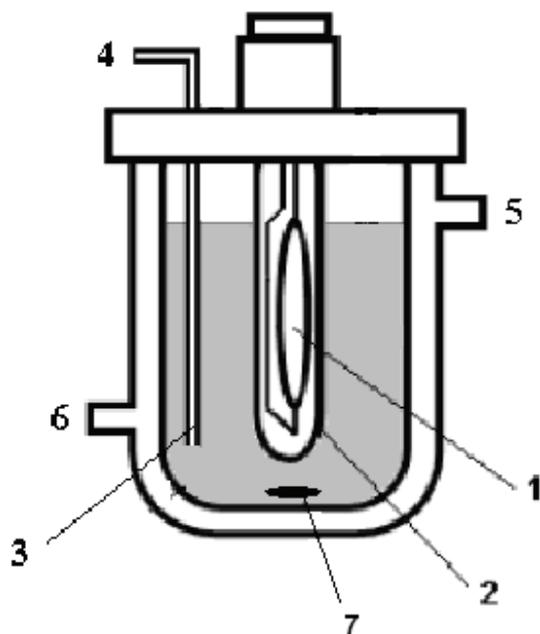


Figura 9. Representação esquemática do reator fotoquímico: 1. Lâmpada a vapor de Mercúrio; 2. Bulbo de vidro; 3. Coletor de amostra; 4. Retirada de amostra com seringa adaptada; 5. Entrada de água; 6. Saída de água; 7. Agitador magnético.

4.8- Otimização das variáveis operacionais.

O processo foto-Fenton ideal depende de certas variáveis experimentais, como pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de ferro. Portanto um planejamento fatorial 2^3 é a forma mais correta e precisa para o estudo destas condições que neste trabalho envolve, variação de pH, a concentração de H_2O_2 e a quantidade de MMT utilizado na preparação do catalisador.

O tempo de reação para o planejamento fatorial foi de 10 minutos.

5. Resultados e Discussão

5.1. Preparação das lâminas

Inicialmente a preparação das lâminas foi realizado através de imersão das laminas de vidro em banhos de HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol.L por 5 dias.

A maior aderência do MMT foi obtida nas lâminas tratadas com NaOH 0,1 mol/L, esse fato pode ser explicado pela provável ativação das hidroxilas, presentes na superfície do vidro, pela ação do NaOH. Apesar da maior aderência no tratamento com NaOH, o material lixiviou da lâmina durante os estudos de degradação, tornou-se necessários novos tratamentos na lâmina para melhorar a aderência do material misto.

Realizou-se tratamento utilizando uma solução mais concentrada de NaOH (3mol/L), ácido fluorídrico 0,1 mol/L e lixando a lâmina com lixa BLUE P120 BOSCH.

Observou-se que o tratamento mecânico tornou a superfície da lâmina mais aderente ao material misto, portanto, as lâminas foram lixadas e lavadas com detergente e álcool isopropílico, para aplicação do Material Misto, através figura 10 é possível visualizar, através de um microscópico ótico acoplado com uma câmera digital com um aumento de 100 vezes, as ranhuras na placa de vidro que fornecem uma superfície maior de aderência.



Figura 10. Micrografia da lamina de vidro com ampliação de 100 vezes após o lixamento.

5.2. Difratometria de raios-X

O difratograma da figura 11 representa os picos da argila utilizada, com picos característicos de argila Bentonita, que indica a presença de argilominerais do grupo esmectitas. O pico d(001) refere-se a distância entre os planos “entre lamelas”, enquanto que os outros são devido à presença de quartzo, caulinita, ilita presentes no argilomineral de estudo.

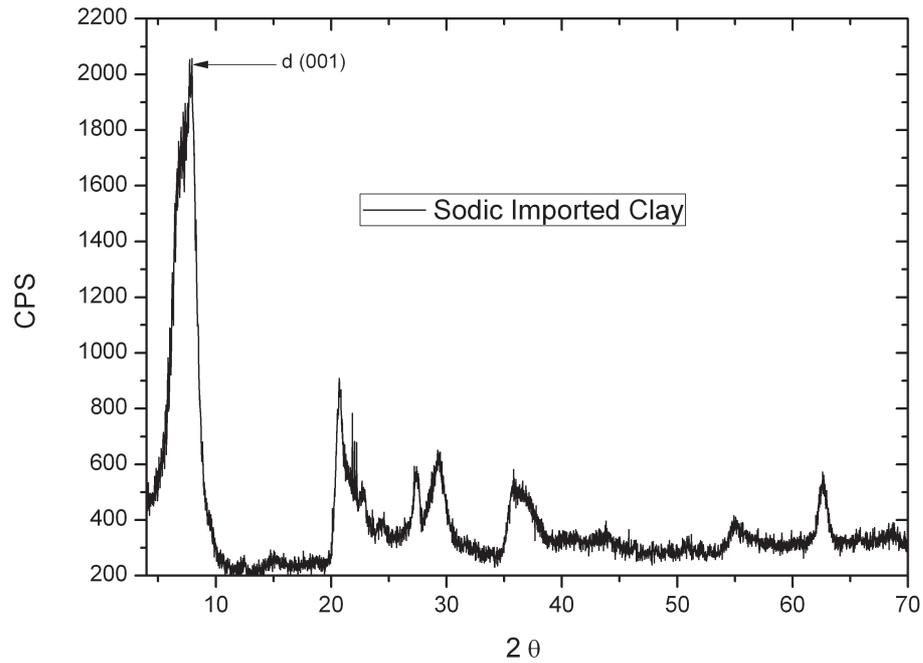


Figura 11. Difratograma da argila sódica importada utilizada.

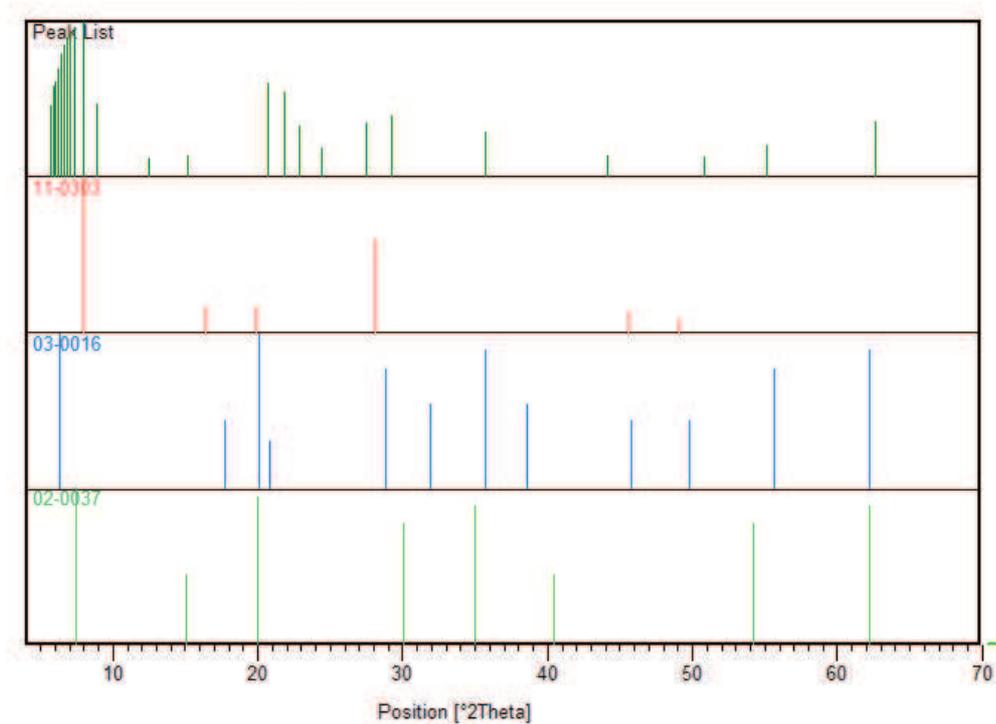


Figura 12. Picos correspondentes a argila Sódica Importada, e fichas cristalográficas compatíveis.

A figura 12 representa o tratamento de dados através do programa X'PERT HIGHSCORE® da PHILLIP'S sendo possível identificar fichas cristalográficas (11-0303/ 03-0016/ 02-0037) referentes aos picos da argila "Peak List", sendo que em verde são os picos característicos do argilomineral [54-56].

O difratograma do MMT (figura 13) apresenta um padrão típico da fase akaganeíta isto esta compatível com o descrito na literatura por ANAISSI e colaboradores [53].

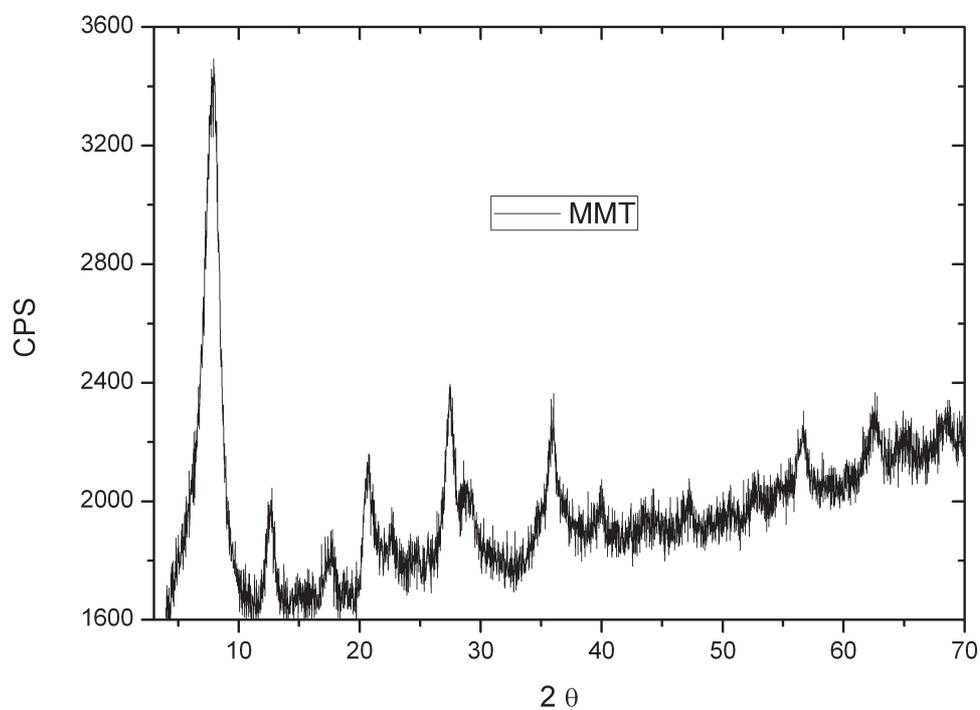


Figura 13. Difratoograma do MMT sintetizado.

Analisando os dois difratogramas é possível detectar que não ocorre um deslocamento considerável do pico (001) que referece a distancia interlamelar, isto indica que não houve intercalação do oxido-hidroxido de ferro entre as lamelas da argila resultando numa estruturação superficial, isto pode ser explicado pelo tamanho do cristalito do óxido-hidróxido de Ferro.

Na figura 14 observamos um difratograma do MMT sintetizado com as fases presentes determinadas com auxilio de programas de refinamento. Na figura 15 encontramos uma representação gráfica da fase akaganeíta presente no MMT.

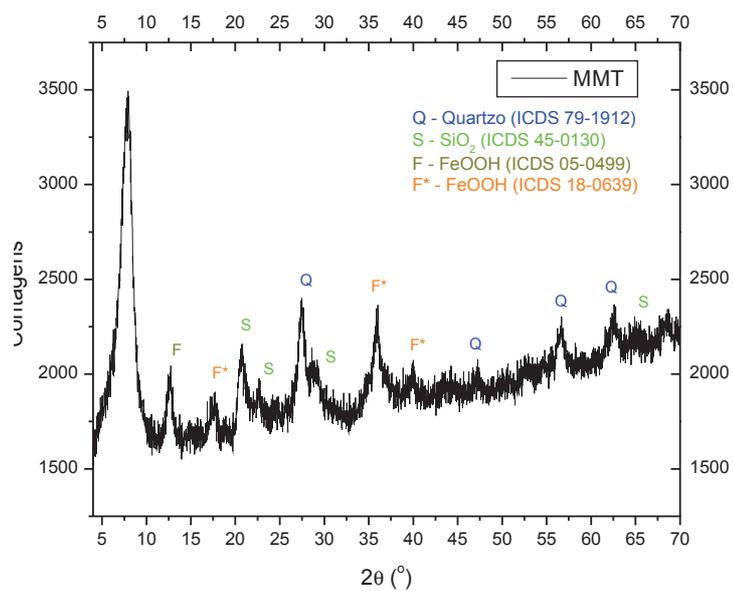


Figura 14. Difratoograma do MMT sintetizado com as fases presentes determinada com auxílio de programas de refinamento.

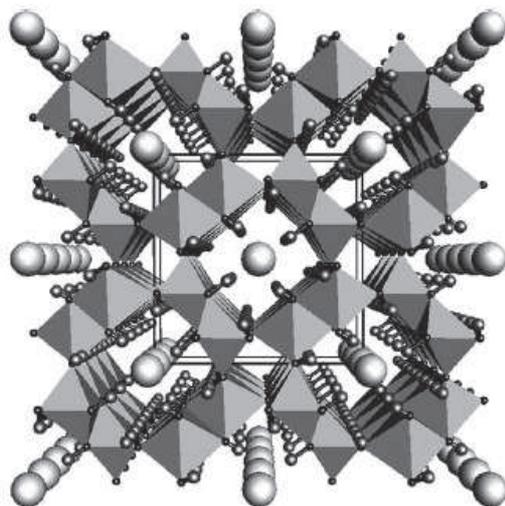


Figura 15. Ilustração da fase akaganeíta presente no MMT: esferas grandes = cloreto e esferas pequenas = hidrogênio.

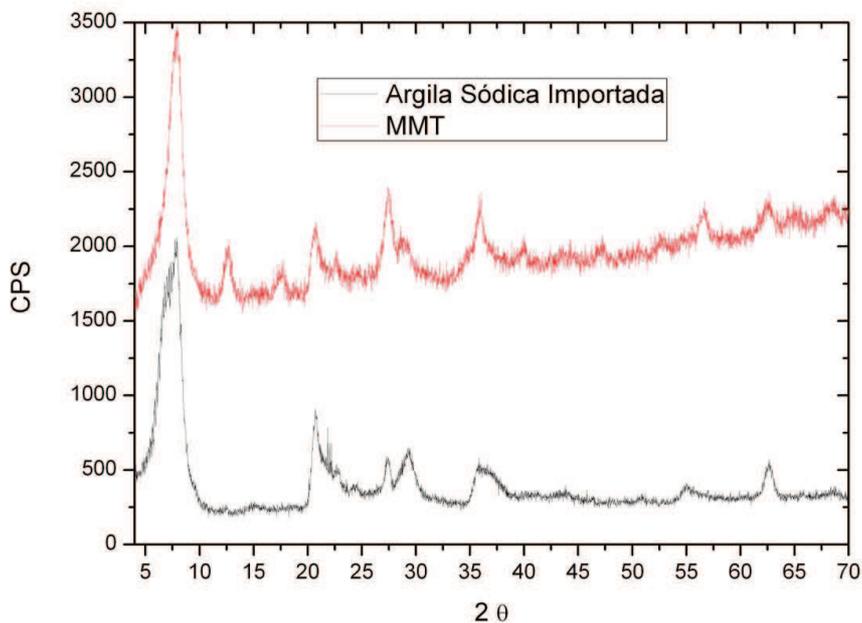


Figura 16. Difratoograma da argila em preto e vermelho o MMT.

Na figura 16, encontramos a comparação entre os difratograma da argila sódica importada SI e o material misto MMT, observamos que é possível identificar que não ocorre um deslocamento no pico 001 referente ao espaçamento interlamelar da argila dando indícios que as fases referentes ao ferro estão nanoestruturadas superficialmente.

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na figura 17 observa-se uma micrografia do MMT imobilizado na lâmina de vidro com um aumento de 1000, observamos que o MMT está distribuído homogeneamente sobre a superfície de vidro, com o objetivo de determinar qualitativamente teor médio de ferro foi realizada análise de uma determinada área da superfície da figura 18, os dados de porcentagem foram obtidos e apresentados na tabela 03.

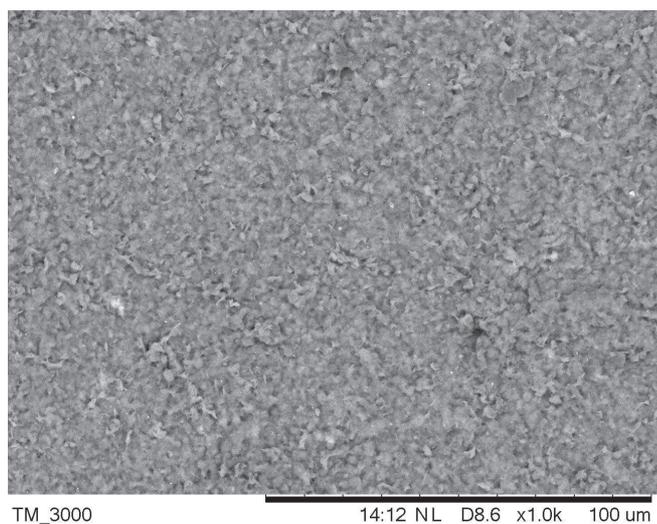


Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura do MMT immobilizado na lâmina de vidro.

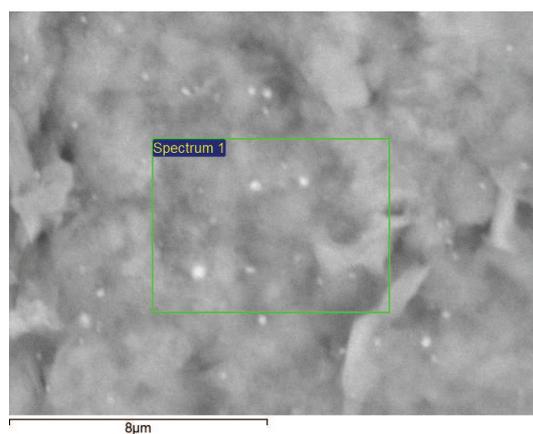


Figura 18. Área da superfície selecionada tamanho de $16.4 \mu\text{m}^2$ do MMT immobilizado sobre a Lâmina de vidro.

Tabela 03. Tabela com teor médio dos principais elementos contidos na superfície do MMT.

Elementos	%	% σ	%
Oxigênio	55.778	0.845	72.557
Alumínio	7.010	0.330	5.407
Silício	19.991	0.518	14.814
Cloro	1.337	0.211	0.785
Ferro	14.811	0.743	5.519

Observa-se que a quantidade de ferro no MMT é de $14,8 \pm 0,7$ % m/m.

Na figura 19 observa-se uma micrografia do MMT após o uso nos processos de degradação do corante reativo e a quantidade de ferro encontrada na área determinada foi de $13,6 \pm 1,0$ % (tabela 04).

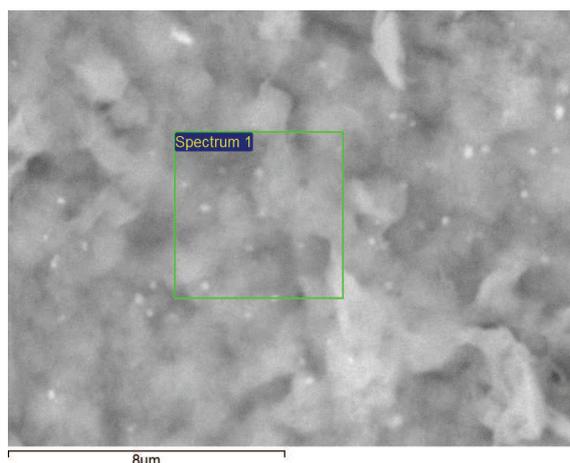


Figura 19. Área da superfície selecionada tamanho de $16,4 \mu\text{m}^2$ do MMT após o uso no processo de degradação do corante.

Tabela 04. Tabela com teor médio dos principais elementos contidos na superfície do MMT após o uso no processo de degradação do corante.

Elementos	%	% σ	%
Oxigênio	57.065	1.210	73.467
Alumínio	7.646	0.484	5.837
Silício	20.216	0.755	14.826
Cloro	1.468	0.300	0.853
Ferro	13.606	1.058	5.018

Após uma análise semi quantitativa dos dados obtidos na tabela 03 e 04 foi possível presumir que a quantidade de ferro que lixiviou para o meio durante o processo de degradação do corante foi muito pequena, pois os resultados demonstram que praticamente não ocorreu uma variação no teor percentual de ferro na superfície do MMT imobilizado nas lâminas de vidro.

5.4. Planejamento fatorial

Neste trabalho foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 para otimização das condições experimentais (Tabela 05), e as variáveis experimentais estudadas foram: concentração de peróxido de hidrogênio, pH da solução de corante sintético preto reativo5 (50mg/L) e a massa do material misto (MMT).

Tabela 05. Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial 2^3 a 25°C na degradação do corante Preto Reativo 5 (50 mg/L) por processo foto-Fenton.

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
1: pH	4	7
2: [H ₂ O ₂] (mg/L)	70	140
3: Massa do MM	0,010 g	0,020 g

Na Tabela 06 encontra-se a combinação dos três fatores em dois níveis (inferior e superior), totalizando 8 experimentos ao final.

Tabela 06. Planejamento fatorial 2^3 obtido a partir da concentração de peróxido de hidrogênio, da massa de material misto e do pH na degradação do corante Preto Reativo 5 por processos foto-Fenton.

Ensaio	pH	[H ₂ O ₂] (mg/L)	Massa do MM (g)
1	4 (-)	70 (-)	0,01 (-)
2	4 (-)	70 (-)	0,02 (+)
3	4 (-)	140 (+)	0,01 (-)
4	4 (-)	140 (+)	0,02 (+)
5	7 (+)	70 (-)	0,01 (-)
6	7 (+)	70 (-)	0,02 (+)
7	7 (+)	140 (+)	0,01 (-)

8	7 (+)	140 (+)	0,02 (+)
----------	-------	---------	----------

Na Tabela 07 constam os resultados do planejamento fatorial realizado em duplicata, totalizando 16 ensaios com suas devidas médias finais.

Tabela 07. Porcentagem de degradação obtida no planejamento fatorial realizado em duplicata e a média de cada ensaio, após 15 minutos de reação.

Ensaio	%Degradação	%Degradação	Média	Desvio Padrão
1	12,58	13,18	12,88%	0,42
2	13,05	13,28	13,17%	0,16
3	22,01	23,06	22,54%	0,74
4	22,25	23,49	22,87%	0,59
5	7,91	8,57	8,24%	0,47
6	8,05	8,67	8,36%	0,43
7	15,04	15,41	15,23%	0,26
8	16,95	17,08	17,02%	0,09

Através destes resultados foi possível analisar que para as condições experimentais 3 e 4 obteve-se um percentual de degradação maior. Logo esses ensaios apresenta as melhores condições, pH=4 e concentração de peróxido 140mg/L esse resultado é compatível com o descrito na literatura, que para valores de pH=3,0 a eficiência do processo foto-Fenton é máxima.

A Figura 20 apresenta a absorção máxima do corante preto reativo 5, nos oitos ensaios realizados em 15 minutos de degradação, analisando o espectro foi observado um abaixamento da absorção máxima do corante quando comparado com a do corante sem degradação.

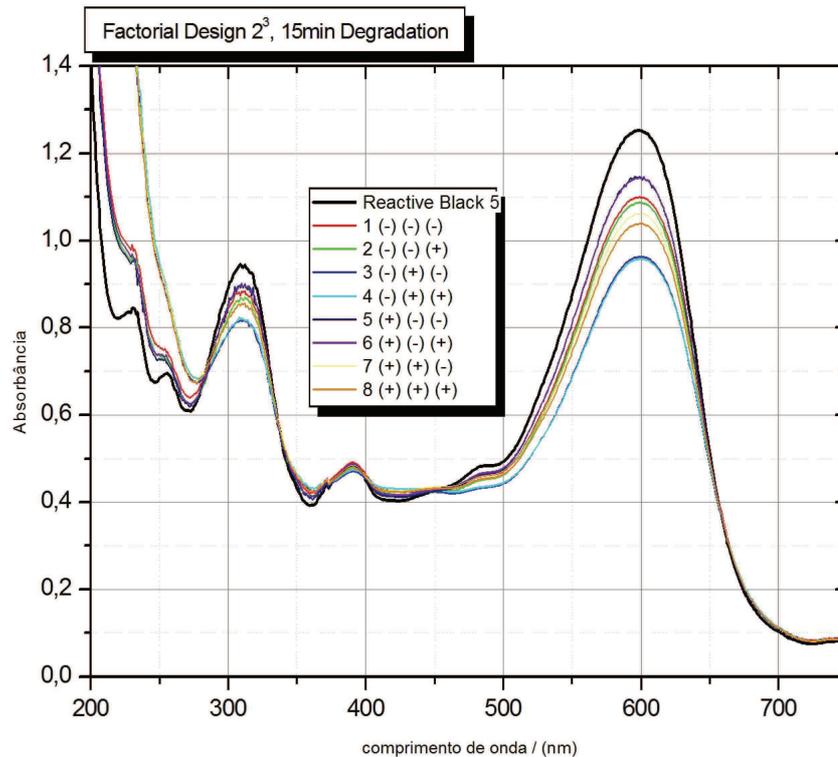


Figura 20. Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Preto Retivo 5, nos oitos ensaios do planejamento.

A seguir é feita a ampliação do espectro UV-Vís entre 500 e 700 nm (Figura 21) para melhores observações, de acordo com o espectro nas condições experimentais condições experimentais 4 que envolve (pH 4, concentração de peróxido 140 mg/L e massa de MMT 0,02g) a porcentagem de degradação foi de 22,87% , e nas condições 3 (pH 4, concentração 140 mg/L e massa de MMT 0,01g) obteve-se um percentual de 22,54%. Através destes resultados experimentais é possível identificar que em condições para pH menor e concentração de peróxido maior os resultados são mais favoráveis. Os experimentos com a menor concentração de peróxido (1, 2, 5 e 6) são os que apresentam menor porcentagem de degradação do corante e os experimentos com maior concentração de peróxido (3, 4, 7 e 8) são os que apresentam a maior porcentagem de degradação do corante, portanto, existe um indicativo que a principal fator do processo de degradação do corante é a concentração de peróxido. O pH do meio também é um fator relevante, mas não

determinante. Aparentemente a massa de MMT não é um fator determinante do processo de degradação.

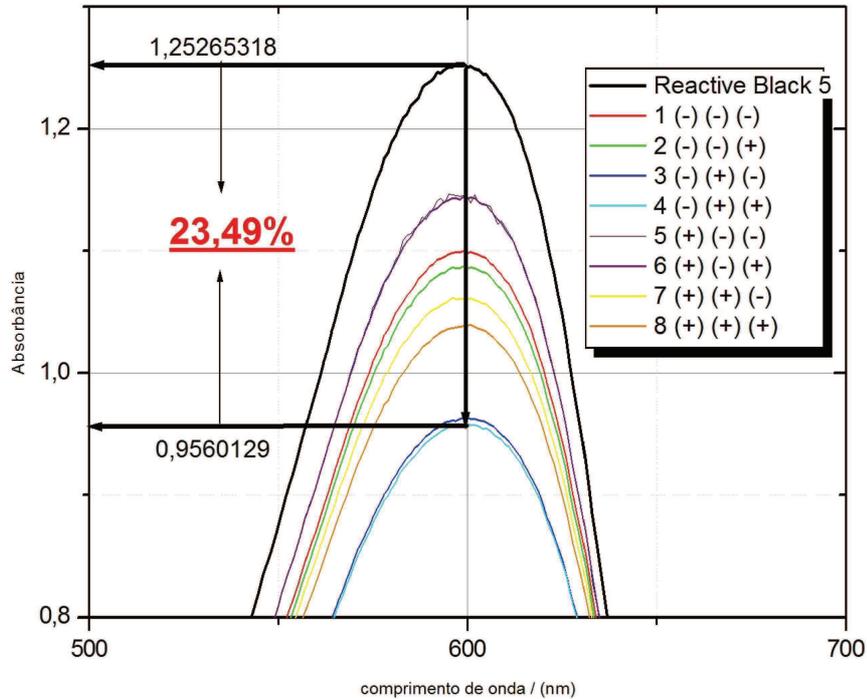


Figura 21. Ampliação do espectro UV-Vis, destacando o melhor resultado de degradação 23,49%.

5.5. Estudo cinético do processo de degradação do corante preto reativo 5.

A Figura 22 apresenta a degradação do cromóforo do corante exposto a uma radiação constante de 60 minutos, sendo que este acompanhamento foi realizado retirando alíquotas a cada 15 minutos, os resultados do percentual degradado estão expressos na tabela 08.

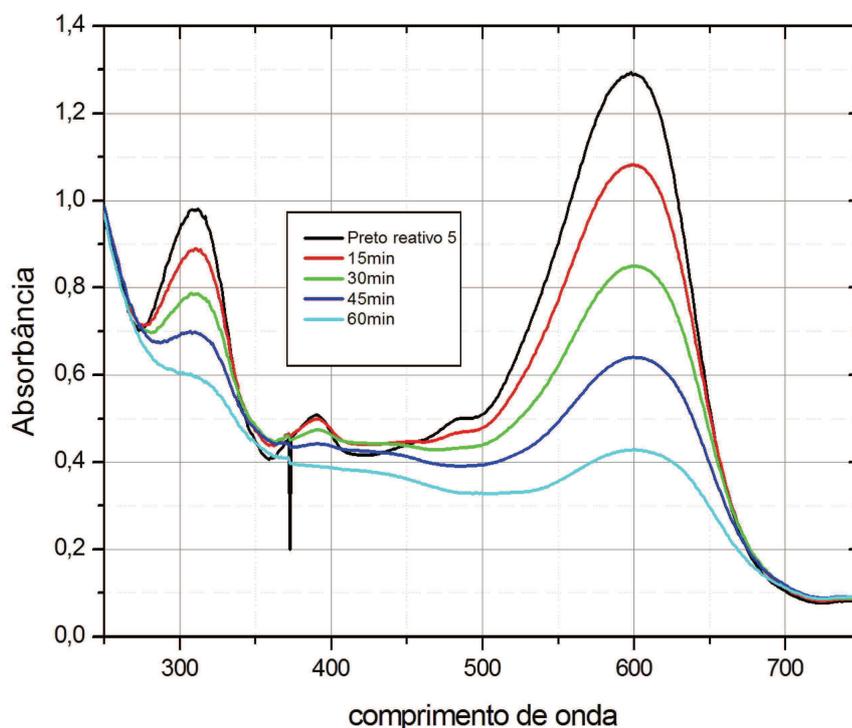


Figura 22. Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Preto Retivo 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 4, [H₂O₂]= 140 mg/L, massa de MMT = 0,02g.

Tabela 08. Porcentagem de degradação do cromóforo do corante a cada retirada de alíquotas.

Tempo (minutos)	Porcentual de degradação
15	16,13%
30	34,17%
45	50,28%
60	66,82%

Após 60 minutos de degradação observamos que a degradação do corante não foi satisfatória, um fator que pode estar influenciando esses resultados pode ser a massa do MMT imobilizado nas lâminas de vidro, no planejamento verificamos que a massa não era determinante no processo, esse resultado pode ser ilusório, pois a pequena variação entre as massas estudadas no planejamento podem não ser suficiente para observação da influência

desse fator no processo de degradação do corante, devido esse motivo um novo planejamento será realizado com maiores valores de massa de MMT.

A concentração de Fe no MMT foi analisado antes e após o processo de degradação, por EDS no Microscópio Eletrônico de Varredura, e a quantidade de Fe no MMT antes do processo de degradação foi $14,8 \pm 0,7$ % m/m e após o processo de degradação foi $13,6 \pm 1,0$ % m/m. A pequena variação da concentração do Fe no MMT, durante o processo de degradação, indica que o processo foto-Fenton pode estar sendo mediado pelo Fe imobilizado na superfície do MMT e não pelo Fe lixiviado para o meio.

5.6. Novo planejamento utilizando maior massa de MMT

Um novo planejamento foi realizado com maiores valores de massa de MMT no processo de degradação do corante. Na Tabela 09 encontramos a descrição dos 8 ensaios realizados e na Tabela 10 os resultados obtidos.

Tabela 09. Planejamento fatorial 2^3 obtido a partir da concentração de peróxido de hidrogênio, da massa de material misto e do pH na degradação do corante Preto Reativo 5 por processos foto-Fenton.

Ensaio	pH	[H ₂ O ₂] (mg/L)	Massa do MM (g)
1	4 (-)	70 (-)	0,02 (-)
2	4 (-)	70 (-)	0,06(+)
3	4 (-)	140 (+)	0,02 (-)
4	4 (-)	140 (+)	0,06 (+)
5	7 (+)	70 (-)	0,02 (-)
6	7 (+)	70 (-)	0,06 (+)
7	7 (+)	140 (+)	0,02 (-)
8	7 (+)	140 (+)	0,06 (+)

Tabela 10. Porcentagem de degradação obtida no planejamento fatorial, após 10 minutos de reação.

Ensaio	%Degradação	%Degradação	Média	Desvio Padrão
1	7,80	6,16	6,98%	1,16
2	14,17	13,28	13,73%	0,63
3	11,14	14,79	12,97%	2,58
4	18,08	16,35	17,22%	1,22
5	4,44	6,22	5,33%	1,25
6	6,60	6,41	6,51%	0,13
7	10,55	9,95	10,25%	0,42
8	12,43	12,85	12,64%	0,30

Através dos resultados obtidos podemos verificar que a massa influencia o processo de degradação do corante, mas também não é um fator determinante, pois os resultados obtidos no planejamento com os valores menores de massa de MMT foram melhores.

5.7. Estudo cinético utilizando maior massa de MMT

Na Figura 23 observa-se o processo de degradação do corante, realizado com as melhores condições obtidas no planejamento fatorial apresentado na tabela 10. Na Tabela 11 observa-se que após 100 minutos o percentual de degradação é de aproximadamente 75%.

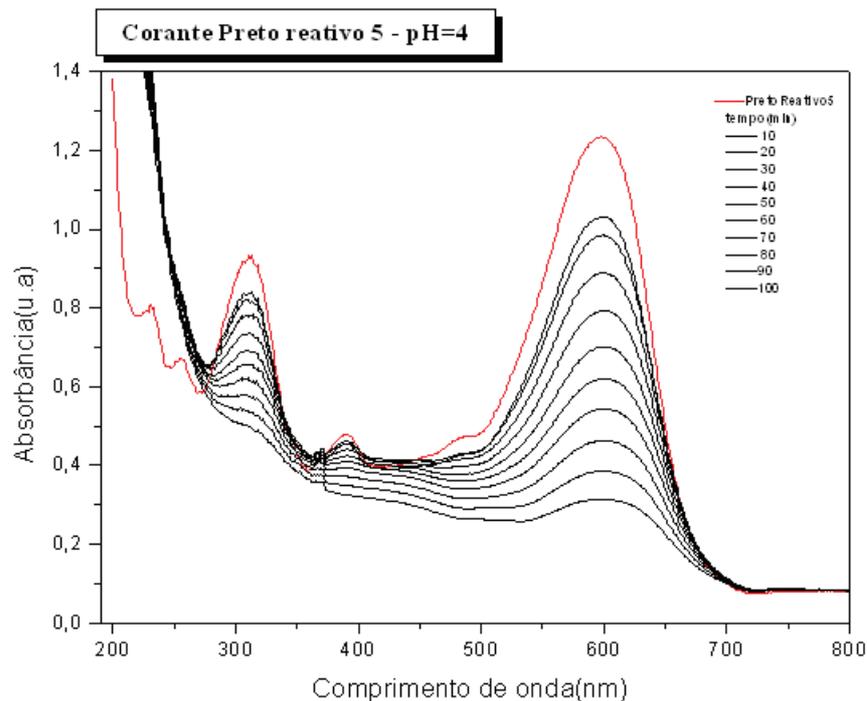


Figura 23. Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Preto Retivo 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 4, [H₂O₂]= 140 mg/L, massa de MMT = 0,06g.

Tabela 11. Porcentagem de degradação do cromóforo do corante a cada retirada de alíquotas.

Tempo (minutos)	Percentual de degradação
10	16,46
20	20,29
30	27,95
40	35,61
50	43,27
60	49,78
70	55,90
80	62,41
90	68,54
100	74,66

5.8. Estudo cinético utilizando maior massa de MMT e pH 7

Observando os resultados da tabela 10, podemos verificar que se a concentração de peróxido for alta (140 mg/L), o pH do meio igual 7 apresenta bons valores de degradação

do corante. O pH 7 torna o custo operacional de uma estação de tratamento mais baixo, pois não existe a necessidade de acidificar o meio, devido esse fato foi realizado um estudo de degradação do corante preto reativo 5 em pH 7.

Na Figura 24 observa-se o processo de degradação do corante, realizado com a concentração do peróxido em 140 mg/L, massa de MMT igual a 0,06 g e pH do meio 7,0. Na Tabela 12 observa-se que após 100 minutos o percentual de degradação é de aproximadamente 86%.

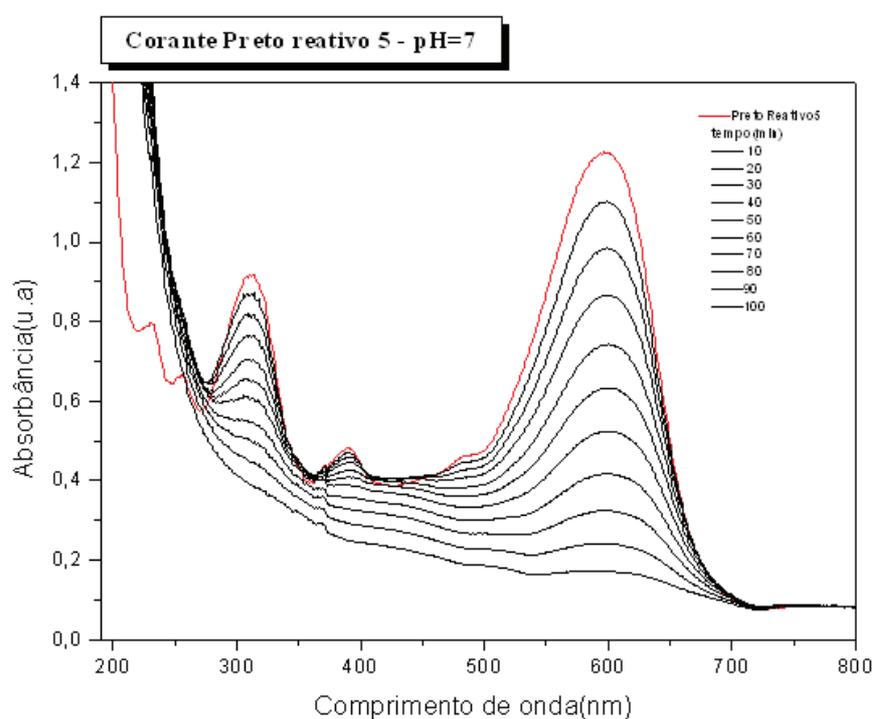


Figura 24. Monitoramento espectroscópico da degradação do corante Preto Retivo 5. Condições experimentais: [corante] = 50 mg/L, pH= 7, [H₂O₂]= 140 mg/L, massa de MMT = 0,06g.

Tabela 12. Porcentagem de degradação do cromóforo do corante a cada retirada de alíquotas em pH 7.

Tempo (minutos)	Porcentual de degradação
10	10,36
20	19,96

30	29,56
40	39,54
50	48,75
60	57,58
70	66,03
80	73,70
90	80,23
100	86,03

Observa-se que em pH 7 após 100 minutos a degradação do corante foi mais efetiva do que em pH 4, esse fato confirma que o pH do meio é um fator de menor relevância no processo, tal como, a massa de MMT.

6. Conclusões

Neste trabalho avaliou-se a potencialidade do processo foto-Fenton frente à degradação de corantes reativos, utilizando-se o material misto argila/Fe como catalisador. O sistema permite uma eficiente degradação de corantes reativos em 100 minutos de reação, o que sugere uma boa potencialidade para a eliminação de cor em resíduos têxteis.

As análises de caracterização do material misto (MMT) indicam que o Fe foi imobilizado sobre a superfície da argila, pois não correu aumento do espaço interlamelar da argila, e a concentração do Fe no MMT foi de $14,8 \pm 0,7$ % m/m.

As lâminas de vidro necessitam de tratamento mecânico (processo de lixamento) para uma boa aderência do MMT sobre sua superfície.

O planejamento fatorial indicou que processo de degradação do corante é influenciado principalmente pela concentração do peróxido, o pH do meio e a quantidade de MMT tem uma menor influência sobre o processo.

O estudo cinético do processo de degradação indicou que ocorreu a degradação de 74% do corante em 100 minutos com o pH do meio igual a 4, a concentração do peróxido de 140 mg/L e 0,06 de MMT. Já em pH 7 ocorreu a degradação de 86% do corante, esses resultados indicam que o pH do meio tem pouca influência sobre o processo quando a concentração de peróxido é de 140 mg/L.

A concentração de Fe no MMT após o processo de degradação foi de $13,6 \pm 1,0$ % m/m, esse resultado indica que a quantidade de Fe que lixiviou para o meio reacional durante o processo de degradação foi muito baixa, portanto, o processo de foto-Fenton deve estar sendo mediado pelo Fe imobilizado na superfície do MMT, tratando-se de uma catálise heterogênea.

7. Bibliografia

- 1- Conchon, J.A.; Base Têxtil, 1999, 123,1.
- 2- Guarantini, C. C. I., Zanoni, M. V., **Corantes têxteis**, Química Nova 23 (2000) 71-75.

- 3- Catanho, M.; Malpass, G.R.P.; Montheo, A., J.; *Quim. Nova* 2006, 29,983
- 4- Nogueira, R.F.P.; Trovó, A.G.; Silva, M.R.A.; Villa, R.D.; *Quim. Nova* 2007, 30,400
- 5- Utset, B.; Garcia, J.; Casado, J.; Doménech, X.; Peral, J.; *Chemosphere* 2000,41,1187
- 6- Laat, J.; Gallard, H.; Ancelin, S.; Legube, B.; *Chemosphere* 1999, 39, 2693.
- 7- Souza, K.V.; Zamora, P.P.;Zawadzki, S.F. *Quim. Nova* 2008, 31, 1145.
- 8- IGNACHEWSKI, Franciély et al. **Degradação de corantes reativos por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe³⁺**. *Quím. Nova* [online]. 2010, vol.33, n.8, pp. 1640-1645. ISSN 0100-4042.
- 9- NOGUEIRA, Raquel F. Pupo et al. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton**. *Quím. Nova* [online]. 2007, vol.30, n.2, pp. 400-408. ISSN 0100-4042.
- 10- TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Estudo Comparativo Entre Diferentes Processos Oxidativos Avançados na Oxidação de Fenol**. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/brasil/ii-047.pdf>>. Acesso em: 07 abril. 2012.
- 11- SOUZA, Kely Viviane de; PERALTA-ZAMORA, Patricio and ZAWADZKI, Sônia Faria. **Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização**

- na degradação de corantes têxteis por processos Fenton.** *Quím. Nova* [online]. 2008, vol.31, n.5, pp. 1145-1149. ISSN 0100-4042.
- 12- SANTOS, André Bezerra dos. **Aplicação conjunta de tratamento anaeróbio termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis.** *Eng. Sanit. Ambient.* [online]. 2005, vol.10, n.3, pp. 253-259. ISSN 1413-4152.
- 13- SOUZA, Kely V. de; ZAMORA, Patrício G.P. and ZAWADZKI, Sônia F.. **Esferas de quitosana/Fe na degradação do corante Azul QR-19 por processos foto-Fenton utilizando luz artificial ou solar.** *Polímeros* [online]. 2010, vol.20, n.3, pp. 210-214. Epub Oct 01, 2010. ISSN 0104-1428.
- 14- MARTINS, Leonardo Madeira et al. **Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC.** *Eng. Sanit. Ambient.* [online]. 2011, vol.16, n.3, pp. 261-270. ISSN 1413-4152.
- 15- CATANHO, Marciana; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer and MOTHEO, Artur de Jesus. **Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis.** *Quím. Nova* [online]. 2006, vol.29, n.5, pp. 983-989. ISSN 0100-4042.
- 16- ABIQUIM. **História.** Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp>. Acesso em: 20 maio. 2012.
- 17- QMCWEB Corantes: a química nas cores. Revista eletrônica do departamento de Química, ano 4, Florianópolis. Disponível em: www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html. Acessado em: 22 maio. 2012.

- 18- Brito, H.G. 2004, Estudo da Ozonização de Azo-Corantes Utilizados na Indústria Têxtil, Dissertação de Mestrado, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 19- ZOLLINGER, H.; **Color Chemistry**, 2^a Ed., V. C. H. Publishers, New York, 1991.
- 20- American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists. Disponível em: <http://www.colour-index.com/>. Acessado: 25 de maio. 2012.
- 21- GUARATINI, Cláudia C. I. and ZANONI, Maria Valnice B.. **Corantes têxteis**. *Quím. Nova* [online]. 2000, vol.23, n.1, pp. 71-78. ISSN 0100-4042.
- 22- BELTRAME, Leocádia Terezinha Cordeiro. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. p. 179. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- 23- SILVA, Maria Cristina; CORREA, Angelita Duarte; TORRES, Juliana Arriel and AMORIM, Maria Teresa Sousa Pessoa. **Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestris*)**. *Quím. Nova* [online]. 2012, vol.35, n.5, pp. 889-894. ISSN 0100-4042.
- 24- DOTTO, Guilherme Luiz; VIEIRA, Mery Luiza Garcia; GONCALVES, Janaína Oliveira and PINTO, Luiz Antônio de Almeida. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica**. *Quím. Nova* [online]. 2011, vol.34, n.7, pp. 1193-1199. ISSN 0100-4042.

- 25-SOUZA, Cláudio Roberto Lima de and PERALTA-ZAMORA, Patrício. **Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio.** *Quím. Nova* [online]. 2005, vol.28, n.2, pp. 226-228. ISSN 0100-4042.
- 26-GUARATINI, Cláudia C. I. and ZANONI, Maria Valnice B. **Corantes têxteis.** *Quím. Nova* [online]. 2000, vol.23, n.1, pp. 71-78. ISSN 0100-4042.
- 27-AMORIM, Camila Costa de; LEAO, Mônica Maria Diniz and MOREIRA, Regina de Fátima Peralta Muniz. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo.** *Eng. Sanit. Ambient.* [online]. 2009, vol.14, n.4, pp. 543-550. ISSN 1413-4152.
- 28-BRUNELLI, Tamara F. T.; GUARALDO, Thaís T.; PASCHOAL, Fabiana M. M. and ZANONI, Maria Valnice B.. **Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO₂.** *Quím. Nova* [online]. 2009, vol.32, n.1, pp. 67-71. ISSN 0100-4042.
- 29-QUÍMICA. **Prevenção e tratamento de resíduos antes da liberação no ambiente devem ser metas da indústria: O descarte dos corantes têxteis.** *Primeira Linha.* 2001, vol. 29, n. 174, pp. 61-71.
- 30- Maria Valnice Boldrin Zanoni e Patricia Alves Carneiro 'do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (Araraquara)' in *Ciência Hoje*(vol. 29, n. 174, pp. 10-11, agosto de 2001).
- 31-BARRETO, Wagner José; BERNARDINO, Nathalia D'Elboux; AFONSO, Renata and DOI, Suely Mayumi Obara. **Biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *Ganoderma* sp: um estudo cinético.** *Quím. Nova* [online]. 2011, vol.34, n.4, pp. 568-572. ISSN 0100-4042.

- 32- SILVA, M. R. A. da; OLIVEIRA, M. C. de and NOGUEIRA, R. F. P.. **Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas.** *Eclét. Quím.* [online]. 2004, vol.29, n.2, pp. 19-26. ISSN 0100-4670.
- 33- MORAVIA, Wagner Guadagnin; LANGE, Liséte Celina and AMARAL, Míriam Cristina Santos. **Avaliação da microfiltração para remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** *Eng. Sanit. Ambient.* [online]. 2011, vol.16, n.4, pp. 379-386. ISSN 1413-4152.
- 34- MELO, Silene Alessandra Santos; TROVO, Alam Gustavo; BAUTITZ, Ivonete Rossi and NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** *Quím. Nova* [online]. 2009, vol.32, n.1, pp. 188-197. ISSN 0100-4042.
- 35- QUEIROZ, Marluce Teixeira Andrade et al. **Uso da Energia Solar na Descontaminação de Efluentes Industriais.** Disponível em: <<http://www.aedb.br/seget/artigos11/2714664.pdf>>. Acesso em: 25 maio. 2012.
- 36- HUANG, C.P., DONG, C., TAN, Z. Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v.13, p.361-377, 1993.
- 37- YASSUMOTO, L.; MONEZI, N.; TAKASHIMA, K. Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H₂O₂/UV. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v.30, n.2, p.117-124, 2009.
- 38- LIOTTA, L. F.; GRUTTADAURI, M.; CARLO, G. D.; PERRINI, G.; LIBRANDO, V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.588-606, 2009.

- 39- NOGUEIRA, Raquel F. P. and JARDIM, Wilson F.. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** *Quím. Nova* [online]. 1998, vol.21, n.1, pp. 69-72. ISSN 0100-4042.
- 40- GROMBONI, Caio Fernando; FERREIRA, Antônio Gilberto; KAMOGAWA, Marcos Yassuo and NOGUEIRA, Ana Rita de Araujo. **Avaliação da reação foto-fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida.** *Quím. Nova* [online]. 2007, vol.30, n.2, pp. 264-267. ISSN 0100-4042.
- 41- MORAVIA, Wagner Guadagnin; LANGE, Liséte Celina and AMARAL, Míriam Cristina Santos. **Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado.** *Quím. Nova* [online]. 2011, vol.34, n.8, pp. 1370-1377. ISSN 0100-4042.
- 42- SILVA, Alessandra Cristina. **Degradação de Corante em Meio Salino por Ozonização.** 2006, p. 199. Tese (Pós-graduação de Engenharia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- 43- OLIVEIRA, Dângelle M. and LEAO, Mônica M. D.. **Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com Reagente de Fenton.** *Quím. Nova* [online]. 2009, vol.32, n.9, pp. 2282-2286. ISSN 0100-4042.
- 44- Nogueira, Raquel Fernandes Pupo and Modé, Daniela Fonseca **Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato.** *Eclét. Quím.*, 2002, vol.27, no.spe, p.169-185. ISSN 0100-4670

- 45- OLIVEIRA, Mirela C. et al. **Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton.** *Quím. Nova* [online]. 2001, vol.24, n.2, pp. 188-190. ISSN 0100-4042.
- 46- SOUZA, Kely Viviane de; PERALTA-ZAMORA, Patricio and ZAWADZKI, Sônia Faria. **Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton.** *Quím. Nova* [online]. 2008, vol.31, n.5, pp. 1145-1149. ISSN 0100-4042.
- 47- CAVALCANTI, Jorge Vinicius Fernandes Lima et al. **Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol.** *Quím. Nova* [online]. 2009, vol.32, n.8, pp. 2051-2057. ISSN 0100-4042.
- 48- MELLO, Ivani Souza et al. **Revisão Sobre Argilominerais e suas Modificações Estruturais com Ênfase em Aplicações Tecnológicas e Adsorção – Uma Pesquisa Inovadora em Universidades.** *Revista de Ciências Agro-Ambientes.* 2011, vol. 9, n. 1, pp. 141-152.
- 49- SANTOS, Camila R. dos; BRETAS, Rosario E. S.; BRANCIFORTI, Márcia C. and CANOVA, Thomas. **Preparação e Caracterização de Nanofibras de Nanocompósitos de Poliamida 6,6 e Argila Montmorilonita.** *Polímeros* [online]. 2011, vol.21, n.5, pp. 398-408. Epub Dec 01, 2011. ISSN 0104-1428.
- 50- PERGHER, Sibebe Berenice Castellã and SPRUNG, Renato. **Pilarização de uma argila brasileira com poliidroxications de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas.** *Quím. Nova* [online]. 2005, vol.28, n.5, pp. 777-782. ISSN 0100-4042.

- 51- Disponível em: <http://xa.yimg.com/kq/groups/27930521/321173718/name/05+Argilas.pdf>. Acessado em: abril. 2012.
- 52- DORNELAS, Camila B. et al. **Avaliação de derivados poliméricos intercalados em montmorilonita organofílica na preparação de novos materiais de uso farmacêutico.** *Polímeros* [online]. 2008, vol.18, n.3, pp. 222-229. ISSN 0104-1428.
- 53- ANAISSI, F. J. et al. Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado β -FeOOH/bentonita. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2006-2010, 2009. ISSN 0100-4042.
- 54- Roy, Osborn., *Am. Mineral.*, **39**, 853, (1954)
- 55- Noll, W., *Neues Jahrb. Mineral., Geol. Palaeontol., Abh., Abt. A*, **70**, 82, (1936)
- 56- Magdefrau and Hoffman., *Z. Kristallogr.*, **98**, 300, (1937)
- 57- KERR, P. F. Montmorillonite or Smectite as Constituents of Fuller's Earth and Bentonite. Mineralogical Society of America. Disponível em: <http://www.minsocam.org/ammin/AM17/AM17_192.pdf>. Acesso em: 3 Outubro. 2011.