

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO – OESTE

UNICENTRO - PR

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS  
PELO MÉTODO FOTO-FENTON UTILIZANDO  
ÓXIDOS MAGNÉTICOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MARILZE LILIAN MARIANO**

GUARAPUAVA – PR

2013

MARILZE LILIAN MARIANO

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS  
PELO MÉTODO FOTO-FENTON UTILIZANDO  
ÓXIDOS MAGNÉTICOS**

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 obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara  
Orientador

Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro  
Co-Orientadora

GUARAPUAVA – PR

2013

---

Catálogo na Publicação

Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

Mariano, Marilze Lilian

M333d      Degradação de corantes têxteis pelo método foto-fenton utilizando óxidos magnéticos / Marilze Lilian Mariano. -- Guarapuava, 2014

xii, 44 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, 2014

Orientador: Sérgio Toshio Fujiwara

Co-orientadora: Eryza Guimarães de Castro

Banca examinadora: Pedro Pablo Gonzalez Borrero, Jarem Raul Garcia

Bibliografia

1. Química. 2. Química aplicada. 3. Corantes têxteis. 4. Método foto-fenton. 5. Óxidos magnéticos. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 542

---

*“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido.  
Agora é hora de compreender mais para temer menos.”  
Marie Curie*

---

## Agradecimentos

Aos meus pais em primeiro lugar, me deram a vida, as oportunidades e chances de realizar meus maiores sonhos. A vocês, todo o meu amor, gratidão e reconhecimento.

Aos Professores Sérgio Toshio Fujiwara e Eryza G. de Castro pela orientação e acima de tudo pela amizade e paciência comigo. Meus sinceros agradecimentos, pois, sem vocês eu não teria conseguido.

Aos Professores Pedro Pablo e Neide Hiroko Takata pela participação na minha banca de qualificação e pelas contribuições importantes que deram ao trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela concessão da bolsa de estudos.

Aos colegas Juan Villalba, Francielly Ignacheswky e Karine Ribeiro pela ajuda direta no trabalho de mestrado.

A todos os colegas do LabMat, já que acredito que toda forma de convivência nos ensina algo. Nem sempre me senti parte desse grupo mas, mesmo assim meu obrigado e desculpas por qualquer equívoco de minha parte.

Aos meus amigos: Hellen, Ana Helô, Cami, Tiago, Elene, Jo, André, Anderson, Cícero, Andressa, Jana, Ju, Weber, Lilian, Juliana parceiros de todas as horas, mesmo alguns morando longe, o apoio, incentivo e parceria foram de total importância para me ajudar a cumprir meu objetivo.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram ou incentivaram para a concretização deste trabalho.

---

# Sumário

1.	LISTA DE ABREVIATURAS .....	iii
2.	LISTA DE FIGURAS .....	iv
3.	LISTA DE TABELAS .....	v
4.	RESUMO .....	vi
5.	ABSTRACT .....	vii
6.	INTRODUÇÃO .....	1
6.1.	A POLUIÇÃO DA ÁGUA .....	1
6.2.	A INDUSTRIA TÊXTIL .....	1
6.3.	OS CORANTES TÊXTEIS .....	3
6.3.1.	Corantes diretos .....	3
6.3.2.	corantes reativos .....	3
6.4.	PRINCIPAIS MÉTODOS EMPREGADOS NA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES .....	7
6.4.2.	MÉTODOS FÍSICOS .....	9
6.5.	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POA'S .....	9
6.5.3.	REAGENTE FENTON .....	12
6.5.4.	PROCESSO FENTON/ FOTO FENTON HETEROGÊNEO (like-fenton) .....	13
6.6.	ÓXIDOS MAGNÉTICOS .....	14
6.6.1.	MAGNETITA.....	14
7.	OBJETIVOS .....	16
7.1.	OBJETIVOS GERAIS .....	16
7.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
8.	EXPERIMENTAL .....	17
8.1.	SÍNTESE DA MAGNETITA.....	17
8.2.	TESTES DE DEGRADAÇÃO/AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	18
8.3.	Lixiviação do Ferro .....	20
8.4.	Peróxido Residual .....	21
8.5.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES, DEGRADAÇÕES E EQUIPAMENTOS 22	
8.5.1.	ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis.....	22
8.5.2.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	22
8.5.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	23
8.5.4.	ANÁLISE TÉRMICA TG/DTA .....	23

---

8.5.5.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS) .....	23
9.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	24
9.1.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MAGNETITA.....	24
9.1.1.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	25
9.1.2.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X – DRX .....	26
9.1.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV .....	27
9.1.4.	TG/DTA .....	28
9.2.	AVALIAÇÃO CATALÍTICA .....	28
10.	CONCLUSÃO .....	37
11.	PERSPECTIVAS FUTURAS .....	38
12.	PRODUÇÃO CIENTÍFICA .....	39
13.	REFERENCIAL.....	40

---

# 1. LISTA DE ABREVIATURAS

**POA's:** Processos Oxidativos Avançados.

**DRX:** Difração de raios X.

**FTIR:** Infravermelho com transformada de Fourier.

**MEV:** Microscopia eletrônica de varredura.

**TG/DTA:** Análise térmica.

**UV-Vis:** Ultravioleta-visível.



---

## 2. LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rio cachoeira – Joinville-sc .....	2
Figura 2. Estrutura do corante preto reativo 5. ....	3
Figura 3. Exemplo do processo de tintura de algodão com corante .....	4
Figura 4. Corante ácido Violeta .....	4
Figura 5. Corante Vermelho de Ionamina solubilizado por reação de hidrólise .....	5
Figura 6. Redução do corante á cuba.....	6
Figura 7. Exemplo de tintura da lã com o corante pré-metalizado Cromo/corante 1:1 .....	6
Figura 8. Corante fluorescente 32 .....	7
Figura 9. Tanque de tratamento por lodo ativado .....	8
Figura 10. Representação da estrutura cristalina da magnetita <sup>20</sup> .....	15
Figura 11. Representação das etapas da síntese .....	18
Figura 12. Representação esquemática do reator fotoquímico utilizado no procedimento. ....	19
Figura 13. Etapas realizadas nos processos de degradação. ....	20
Figura 14. Curva de calibração para determinação de ferro total. ....	21
Figura 15. Curva de calibração utilizada nas medidas de peróxido de hidrogênio. ....	22
Figura 16. Amostra de Magnetita sintetizada.....	25
Figura 17. Amostra de magnetita sintetizada sobre o imã. ....	25
Figura 18. Espectro na região do infravermelho para a magnetita. ....	25
Figura 19. Difratoograma de raio-x para a magnetita. ....	27
Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura para a magnetita. ....	27
Figura 21. Curvas de TG/DTA para a magnetita .....	28
Figura 22. Monitoramento espectroscópico da degradação do corante preto reativo. ....	30
Figura 24. Consumo do peróxido de hidrogênio durante a degradação. ....	31
Figura 24. Monitoramento espectroscópico na segunda degradação com o material. ....	32
Figura 25. Monitoramento espectroscópico na terceira degradação com o material. ....	32
Figura 26. Monitoramento espectroscópico na quarta degradação com o material.....	33

---

Figura 27. Degradação realizada com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV. ....	34
Figura 28. Degradação realizada com magnetita/UV. ....	35
Figura 29. Teste de adsorção para o corante com o material por 20 minutos. ....	36

### **3. LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Potenciais de Oxidação .....	11
Tabela 2. Valores de IR para a amostra 2 e comparação com a literatura. ....	26
Tabela 3. Planejamento fatorial com variação de concentração de peróxido e pH do corante.....	29
Tabela 4. Valores da redução de absorbância em 597nm e porcentagem de corante degradado.....	30
Tabela 5. Estudos de degradação separados em 20 minutos. ....	36

---

## 4. RESUMO

Os efluentes têxteis contribuem significativamente na poluição do solo e corpos d'água, sendo que muitos são agentes mutagênicos e carcinogênicos em potencial, além de prejudicar o processo de fotossíntese de plantas aquáticas devido a coloração. Muitas técnicas são empregadas na remoção ou degradação desses efluentes, dentre estes os processos oxidativos avançados, POAs, tem merecido destaque. O método foto-Fenton alia a radiação UV-Vis, peróxido de hidrogênio e compostos de ferro.

O presente trabalho consiste na síntese e caracterização de partículas magnéticas de ferro, bem como, sua caracterização a fim de identificar a fase magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ ) para sua utilização na degradação de corantes de efluentes têxteis pelo método foto-Fenton, onde todas as degradações e suas reutilizações foram realizadas com até 99% de degradação da solução de corante. Após cada degradação, o material magnético foi removido com auxílio de um ímã, seco em estufa e reutilizado. As reutilizações dos materiais secos também indicaram valores de degradação significativos de até 97% do corante degradado.

---

## 5. ABSTRACT

The textile effluents contribute significantly to pollution of soil and water bodies, and many are mutagenic and carcinogenic potential agents, in addition to affecting the process of photosynthesis of aquatic plants due to coloring. Many techniques are employed in the removal or degradation of these effluents, among them the advanced oxidative processes, AOPs, have been highlighted. The photo-Fenton method combines UV- Vis, hydrogen peroxide and iron compounds.

The present work consists of the synthesis and characterization of magnetic iron particles as well as their characterization in order to identify the magnetite phase ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}$ ) for use in the degradation of dye effluents from textile photo-Fenton method where all degradation and its reuses were carried out with up to 99% of degradation of the dye solution. After each degradation, the magnetic material was removed with the aid of a magnet, kiln dried and reused. The reuse of dried material also indicated degradation values significant of up to 97 % of the degraded dye.

---

## 6. INTRODUÇÃO

A química ambiental de um modo geral vem obtendo maior destaque ao longo das últimas décadas, principalmente com relação a poluição de corpos d'água das mais diversas formas. O incentivo ao consumismo, a demanda na industrialização de produtos contribui para o excesso de resíduos formados, pois cada vez mais o comércio investe não somente na qualidade do produto, mas também no visual utilizando cada vez mais tipos de conservantes, corantes, dentre outros.

### 6.1. A POLUIÇÃO DA ÁGUA

A poluição aquática com o passar do tempo e dependendo do tipo de contaminante pode ser extremamente prejudicial à vida humana e aquática, além de poluir o solo e lençóis de água no subsolo.<sup>1</sup> Plantações com utilização incorreta de agrotóxicos, descarte incorreto de lixo, aviários, frigoríficos e indústrias nos mais diversos ramos contribuem na poluição da água, principalmente quando se faz necessário processos de lavagens e esses resíduos são descartados de maneira errada, poluindo porções maiores ainda quando lançados no meio ambiente.

Dentre os diversos contaminantes de elevada toxicidade encontram-se os efluentes têxteis gerados nos processos de tingimento dos mais diversos tipos de fibras. Esse tipo de indústria precisa tingir os mais diversos tipos de tecidos e a água está envolvida diretamente nesse processo. Após as lavagens, o excesso de água com corante é descartado e é sobre esse tipo de efluente em especial que o trabalho vai priorizar.<sup>1-3</sup>

### 6.2. A INDUSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil vem exercendo cada vez mais um importante papel dentro da economia mundial. Cada vez mais a sociedade demanda de tecidos dos mais diversos tipos com estampas, cores vibrantes e diferentes, melhor fixação ao tecido e isso provoca um consumo excessivo de corantes das mais variadas classes nos processos de tingimento. Tais processos consomem uma quantidade significativa de água, cerca de 15% de toda água utilizada no setor industrial é direcionada ao ramo têxtil. Essa água utilizada no processo de tingimento e lavagem são descartadas, formando o efluente têxtil onde, são lançados, em média cerca de 20% de carga de corantes utilizados no processo.<sup>3,4</sup>

---

A indústria têxtil gera efluentes com composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico recalcitante, o que torna seu tratamento mais difícil. O efluente têxtil é caracterizado por apresentar elevada carga orgânica e diferentes tipos de produtos químicos que podem causar danos ao meio-ambiente se não forem adequadamente removidos e tratados.<sup>2,4,5</sup>

Os efluentes têxteis têm alta concentração de corantes das mais variadas classes. Os corantes reativos e azo são considerados de maior relevância ambiental devido ao seu elevado nível de toxicidade. Após sucessivas reações no meio em que são lançados podem formar compostos carcinogênicos e mutagênicos, prejudicando ainda a vida aquática local e o processo de fotossíntese, inibindo a penetração de luz solar pela presença dos corantes provenientes do efluente, conforme demonstrado na figura 1, onde temos um rio contaminado com efluente têxtil na região de Joinville no estado de Santa Catarina. A coloração acentuada de tonalidade avermelhada é a principal evidência do descarte inadequado.<sup>6,7</sup>

Devido a alta periculosidade desses efluentes lançados sem o tratamento necessário no meio ambiente nas mais diversas concentrações e ao avanço industrial no ramo têxtil, é necessário buscar técnicas que removam tais corantes dos meios aquáticos permitindo que sejam reutilizados pela indústria têxtil ou mesmo, que sejam degradados com eficiência.<sup>2,7</sup>



**FIGURA 1.** Rio cachoeira – Joinville-sc/2009  
(FONTE: <http://www.tvimagemnet.com.br>)

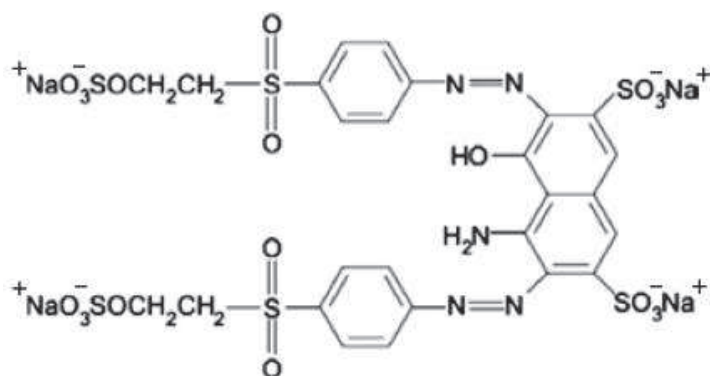
### 6.3. OS CORANTES TÊXTEIS

Para viabilizar o estudo com maior eficiência, é importante identificar as classes de corantes mais utilizados industrialmente, bem como os que possuem maior nível de toxicidade. Os mesmos são classificados de acordo com sua estrutura química ou forma de ligação com a fibra a ser tingida, compondo as duas partes básicas do corante: grupo cromóforo e funcional, respectivamente.

#### 6.3.1. CORANTES DIRETOS

Utilizados principalmente para tingimento de fibras de celulose (algodão, viscose, dentre outros), solúveis em água e se ligam a fibra através de ligações de van der Waals e podem ser constituídos por mais de um grupo azo.

O corante preto reativo em especial, apresenta em sua estrutura o grupo cromóforo azo, conforme a Figura 2 a seguir:<sup>1</sup>

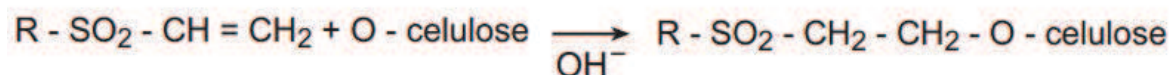
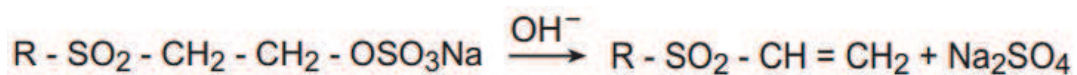


**FIGURA 2.** ESTRUTURA DO CORANTE PRETO REATIVO 5.

#### 6.3.2. CORANTES REATIVOS

Se ligam a fibra através da interação entre um grupo eletrofílico do corante e radicais da fibra. Existem vários tipos de corantes reativos, sendo que os principais e mais utilizados industrialmente possuem grupos azo e antraquinona como grupos cromóforos.

A maior estabilidade na fixação do corante é a forte ligação covalente entre o corante e a fibra. É importante ainda ressaltar que existem no mercado corantes que englobam mais de uma classe em sua estrutura (Figura 3), prevalecendo para sua classificação a forma de ligação a fibra.<sup>1-2</sup>



**FIGURA 3.** EXEMPLO DO PROCESSO DE TINTURA DE ALGODÃO COM CORANTE

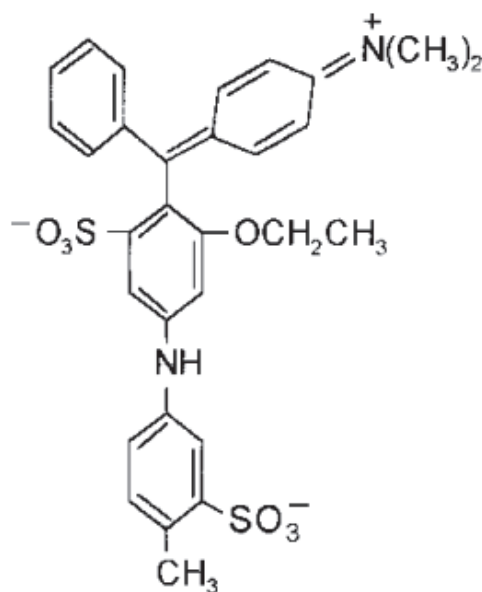
### 6.3.3. CORANTES AZÓICOS

Insolúveis em água, são adicionados diretamente na fibra através da combinação entre um corante precursor sem grupos sulfônicos e um composto solúvel. A principal característica desse tipo de corante é a dupla ligação entre nitrogênios  $-\text{N}=\text{N}-$  que se unem a grupos benzenos e naftalenos presentes na estrutura.

As cores estão diretamente associadas com as ligações azo presentes no grupo cromóforo e estão presentes em mais da metade dos corantes utilizados atualmente.<sup>2,4</sup>

### 6.3.4. CORANTES ÁCIDOS

Classe de corantes aniônicos e com grupos sulfônicos na sua estrutura. É solúvel em água, se liga a fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas.



**FIGURA 4.** CORANTE ÁCIDO VIOLETA

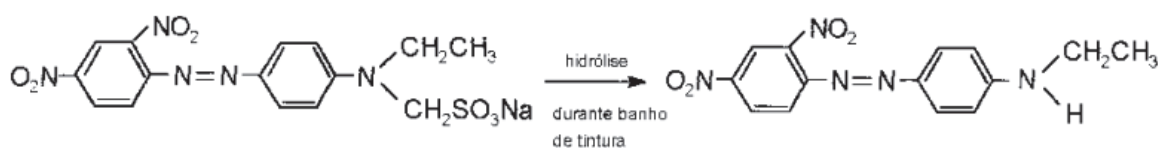


### 6.3.5. CORANTES BÁSICOS

São conhecidos pelo caráter alcalino da solução formada. Solúveis em água, cor brilhante, não apresenta boa fixação em fibras naturais sendo, portanto, utilizado no tingimento de fibras sintéticas ou lã. Podem estar dentro de outras classes de corantes: azo, antraquinona, triazina, oxima, acridina e quinolina.<sup>8</sup>

### 6.3.6. CORANTES DISPERSIVOS

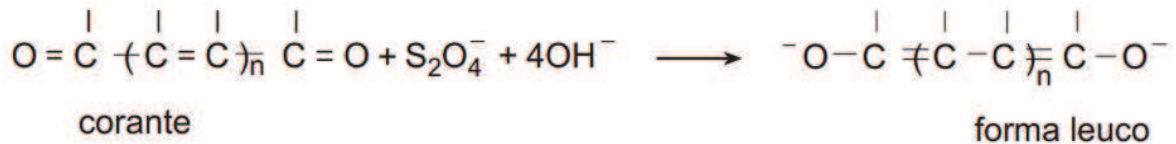
Corantes insolúveis em água e utilizado na forma de suspensão. O corante sofre hidrólise ocorrendo a precipitação do mesmo sobre acetato de celulose. Processo trabalhoso e lento e necessita da presença de agentes dispersantes com cadeias carbônicas grandes e que tem por função estabilizar a suspensão do corante, facilitando o contato entre o mesmo e a fibra. Muito utilizado no tingimento de acetato de celulose, nylon, poliéster e poliácrlonitrila.<sup>9-10</sup>



**FIGURA 5.** CORANTE VERMELHO DE LONAMINA SOLUBILIZADO POR REAÇÃO DE HIDRÓLISE

### 6.3.7. CORANTES A CUBA

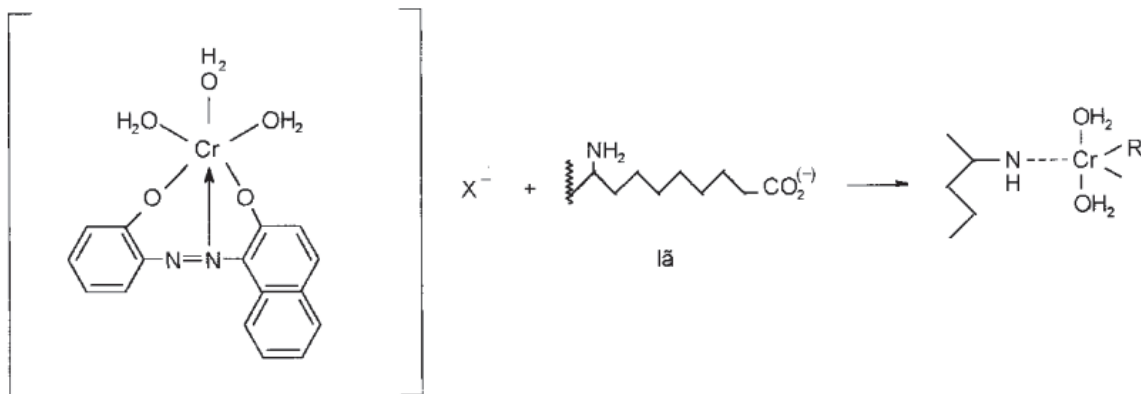
São corantes insolúveis em água, que sofre um processo de redução e posterior oxidação, tanto que, podem ser conhecidos também como corantes a tina ou corantes por redução, meio pelo qual é fixado a fibra, com reprodução do corante insolúvel. É empregado principalmente nas fibras celulósicas, conferindo cores como preto, verde, azul marinho e marrom. Geram resíduos altamente tóxicos.<sup>2</sup>



**FIGURA 6. CORANTE Á CUBA**

### 6.3.8. CORANTES PRÉ METALIZADOS

São muito utilizados para tintura de fibras protéicas e poliamida. Os corantes apresentam um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura explora-se a capacidade de interação entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras proteicas. Os resíduos tem por característica liberar grandes quantidades de metais em solução.<sup>2-4</sup>



**FIGURA 7. EXEMPLO DE TINTURA DA LÃ COM O CORANTE PRÉ-METALIZADO CROMO/CORANTE 1:1**

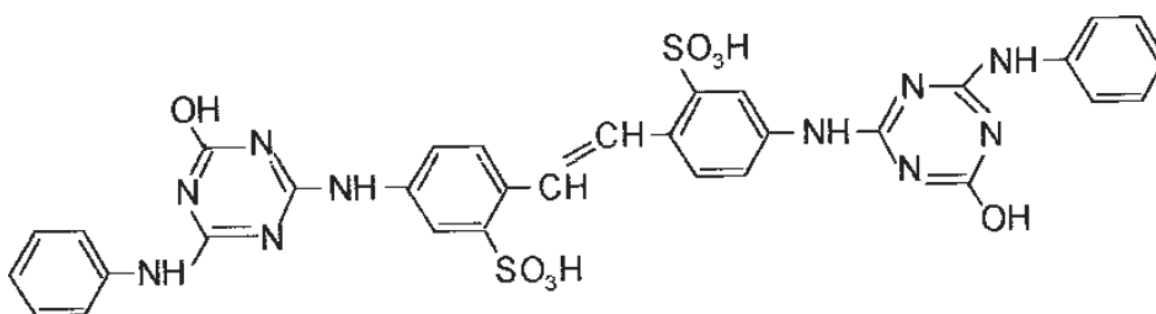
### 6.3.9. CORANTES DE ENXOFRE

Seu uso geralmente está ligado com a função de fixação do corante preto nas fibras celulósicas devido a presença do enxofre na estrutura. Resultam em resíduos altamente tóxicos e de odor desagradável além de, ser muito resistente aos mais diversos

métodos de degradação, sendo necessário no caso diluir o efluente em solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio, para atuar como agente redutor.<sup>3</sup>

#### 6.3.10. CORANTES BRANQUEADORES

Tem como principal função, diminuir o aspecto amarelado das fibras, devido a absorção de luz em faixas de baixo comprimento de onda. A diminuição dessa tonalidade ocorre pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes.



**FIGURA 8. CORANTE FLUORESCENTE 32**

Todos os corantes citados acima quando lançados nos corpos aquáticos vão acabar reagindo com demais componentes pré existentes na água causando os riscos já mencionados anteriormente. Faz-se necessário estudos para tratar os efluentes antes do seu descarte ou mesmo para os que eventualmente já foram descartados.

#### 6.4. PRINCIPAIS MÉTODOS EMPREGADOS NA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES

Atualmente, diversos métodos podem ser aplicados na degradação de corantes e efluentes em geral ou mesmo uma combinação de métodos. Vários fatores são relevantes dentre eles, custo do método, geração de novos resíduos, faixa de compostos que são degradados, viabilidade de equipamentos, espaço e adequação a realidade da empresa. Existem, dentre os métodos mais utilizados os de caráter biológico, físico e químico conforme descritos nos itens a seguir.

---

#### 6.4.1. MÉTODOS BIOLÓGICOS

Atualmente, diversos meios de tratamento de efluentes são utilizados e estudados como, por exemplo, os sistemas biológicos, que possuem em geral baixo custo. Este tipo de tratamento emprega o uso de micro-organismos, como fungos, enzimas, alguns protozoários, e principalmente bactérias na conversão de matéria orgânica em componentes inorgânicos inócuos. Podem ser utilizadas uma sequência de etapas aeróbias e anaeróbias no processo de degradação.

A principal desvantagem desse método é não ser aplicável a uma grande variedade de efluentes têxteis, sendo necessária utilização muitas vezes de micro-organismos específicos e caros, que acabam tornando o processo inviável economicamente.<sup>1-6</sup>

O método biológico mais empregado em escala industrial é o conhecido por lodo ativado, onde o efluente é agitado por certo tempo na presença de ar e microorganismos que irão biodegradar os componentes tóxicos. São montados tanques para tal tratamento conforme exemplificado na figura 9. Esse método é muito seletivo e exige bastante espaço para a construção dos tanques.



**FIGURA 9.** TANQUE DE TRATAMENTO POR LODO ATIVADO  
(Fonte: [http://www.finep.gov.br/prosab/3\\_esgoto\\_ufrgs](http://www.finep.gov.br/prosab/3_esgoto_ufrgs))

Para a degradação de alguns tipos específicos de componentes, os microorganismos necessários podem ser de alto custo, dificultando a utilização deste método para uma faixa maior de poluentes, outra desvantagem é a geração do lodo formado após a degradação que exige uma atenção, pois se lançada ao meio ambiente pode formar outras espécies poluentes, sofrendo reações posteriores.<sup>1,2,8</sup>

---

#### 6.4.2. MÉTODOS FÍSICOS

Em contrapartida existem os métodos físicos, principalmente a adsorção física dos corantes nos mais diversos tipos de materiais, que apesar de muitas vezes ter eficiência na remoção do corante do meio, apenas transfere o poluente de fase, não garantindo a eliminação do problema, exceto nos casos onde o corante pode ser recuperado<sup>4,5</sup>.

Os maiores avanços em pesquisas nos métodos físicos estão relacionados com a adsorção direta e utilizando como meios adsorventes materiais que seriam descartados como, bagaço de cana ou outros tipos de fibras celulósicas (biomassa), rejeitos industriais, dentre outros. Tal processo evidencia que cada tipo de material tem um tipo de interação e forma ligações específicas com cada tipo de corante. Assim, cada material pode indicar maior potencial adsorvente dependendo do corante utilizado.

Nos métodos físicos destacam-se etapas de coagulação, flotação e/ou filtração de componentes particulados, diminuindo apenas a coloração do efluente.<sup>1,4</sup>

É importante ainda ressaltar a importância da utilização de membranas na filtração de efluentes, separando determinados componentes dependendo do tamanho dos poros da membrana. Os métodos físicos são de extrema importância principalmente quando aliados a outros métodos.<sup>3,11</sup>

#### 6.4.3. MÉTODOS QUÍMICOS

Os métodos químicos envolvem principalmente a alteração da estrutura química do poluente em questão e na mineralização completa, evitando futuras reações no meio que possam formar novos componentes de origem tóxica.

Tais métodos destacam-se quando comparados aos demais métodos por modificar a estrutura química do corante, permitindo convertê-lo em compostos menos agressivos e que não sejam tóxicos. Não constituem apenas mudança de fase do efluente ou formação de novos componentes que também podem ter reações posteriores. Por isso os métodos químicos se mostram mais vantajosos em relação aos físicos e biológicos.

### 6.5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POA'S

Muitos estudos tem sido reportados na literatura e que tratam da remoção e degradação desses corantes dentre eles, os POAs (Processos Oxidativos Avançados) tem se destacado, os quais se utilizam do radical hidroxila, que atua como agente

---

oxidante. Este método, se mostra muito eficiente na remoção de poluentes com elevada carga orgânica provocando uma mudança significativa na estrutura do composto. Os compostos orgânicos uma vez oxidados pela ação dos POAs, podem se tornar mais facilmente biodegradáveis. Além disso, os POAs são limpos e não seletivos, podendo atuar na degradação de vários compostos, seja em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida. Em águas residuárias coloridas, os radicais hidroxila atacam as ligações azo insaturadas do cromóforo, descolorindo assim o efluente.<sup>3,5</sup>

Com relação aos corantes têxteis, os POAs atuam quebrando as ligações do tipo azo e, conseqüentemente descolorindo a água residuária em que o mesmo se encontra e podem ser utilizados em processos homogêneos ou heterogêneos.<sup>6,7</sup>

O processo consiste na geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) a partir de reagentes oxidantes tais como, ozônio, peróxido de hidrogênio ou combinações entre peróxido, ozônio e luz UV. Uma combinação comum é utilizar peróxido de hidrogênio/luz UV, visto que a radiação UV é capaz de quebrar algumas ligações de compostos orgânicos, gerando radicais livres. A utilização de um outro agente oxidante potencializa a geração de radicais hidroxilas e conseqüentemente a quebra de tais ligações.<sup>8</sup>

Quando utilizado em conjunto com agentes catalíticos (compostos de ferro, luz UV, semicondutores, etc.) pode ser convertido em radicais hidroxilas que possui reatividade inferior apenas ao flúor.<sup>9,10</sup> Dentre os diversos POAs estudados atualmente, o trabalho terá o foco voltado para a degradação de corantes utilizando o método *like*-Fenton. O método consiste na reação entre ferro e peróxido de hidrogênio para a formação do radical hidroxila que será utilizado como oxidante. O processo foto (luz UV) potencializa o método, pois, ocasiona a foto-redução dos íons ferro gerados na primeira etapa formando um ciclo.<sup>11-13</sup>

Contudo, é válido ressaltar que o método precisa ter pH controlado durante o experimento, evitando a precipitação de compostos de ferro no sistema, diminuindo a eficiência do método e gerando um resíduo sólido.

Atualmente um dos focos de estudo dentro do processo citado anteriormente estão os meios de imobilizar ou inserir os íons ferro na reação de degradação. Uma alternativa a ser estudada é a utilização de óxidos magnéticos de ferro, como fonte de ferro durante a reação.<sup>14,15</sup>

---

### 6.5.1. OXIDAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio, que possui um alto poder oxidante ( $\approx 1,80$  V) (conforme descrito na tabela 1<sup>14</sup>, tem ampla aplicação na indústria, sendo utilizado no branqueamento de papel, na manufatura de alimentos e no tratamento de efluentes. A principal vantagem está no baixo custo, fácil manipulação e por não formar subprodutos nocivos ou tóxicos.

Contudo, o uso do  $H_2O_2$  pode não ser suficiente para a degradação de muitos poluentes, como fenóis, aminas e outros compostos recalcitrantes, tornando-se necessário o complemento deste com outras substâncias como compostos de ferro, luz UV, semicondutores, dentre outros.<sup>12-15</sup>

**TABELA 1. POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO<sup>14</sup>**

<b>Agente Oxidante</b>	<b>Potencial de Oxidação (eV)</b>
Flúor	3,00
Radical Hidroxil ( $\cdot OH$ )	2,80
Ozônio	2,10
Peróxido de Hidrogênio	1,80
Permanganato de potássio	1,70
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,40

Apesar do poder oxidante, o peróxido de hidrogênio é um metabólito natural de muitos organismos que, ao sofrer decomposição forma oxigênio molecular e água. É formado pela ação da luz solar na água (foto-reação) em presença de substâncias húmicas (material orgânico dissolvido), sendo uma purificação natural de água para nosso meio ambiente.<sup>13</sup>

Entretanto, o uso de  $H_2O_2$  em aplicações ambientais começou na década de 70 nas estações de tratamento de esgotos municipais e somente em meados dos anos 80 a utilização para o tratamento de efluentes industriais.<sup>16</sup>

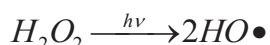
Os processos que combinam a utilização de peróxido de hidrogênio com ozônio Equação 1 são muito utilizados e conferem uma eficiência maior no processo de degradação, não somente de corantes têxteis mais de outros contaminantes orgânicos, bem como os que utilizam no lugar do ozônio outros meios catalíticos como sais de ferro ou radiação UV que serão descritos a seguir.



EQUAÇÃO 1

### 6.5.2. OXIDAÇÃO UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$

Algumas moléculas orgânicas podem ser decompostas apenas pela ação da radiação ultravioleta UV, pela quebra de ligações e consequente formação de radicais livres menos agressivos ao meio ambiente. Tais reações são lentas e a utilização de peróxido de hidrogênio além de acelerar o processo potencializa o mesmo, garantindo uma maior quantidade de espécies que podem ser decompostas. Um mecanismo muito citado para a fotólise do peróxido de hidrogênio é descrita pela Equação 2 a seguir.



EQUAÇÃO 2

O processo de fotólise do peróxido de hidrogênio gera dois radicais hidroxila, aumentando a eficiência do processo de degradação, podendo levar a formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e sais inorgânicos mais simples e não tóxicos. Um detalhe importante é monitorar as quantidades de peróxido para que não tenha excesso do mesmo na reação, pois pode atuar em reações paralelas reagindo os próprios radicais hidroxilas formados, diminuindo o potencial de degradação. Outros fatores também precisam ser monitorados como pH, temperatura, dentre outros.<sup>13,17-20</sup>

### 6.5.3. REAGENTE FENTON

Consiste na catálise da geração de íons hidroxila com íons ferrosos  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido. Onde ocorre a transferência de elétrons entre o peróxido e o íon de Ferro, constituindo uma catálise homogênea.<sup>21,22</sup>

Fenton relatou processos de oxidação catalítica há cerca de um século aproximadamente, porém, após 40 anos foi proposto que o íon hidroxila fosse

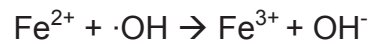


---

responsável como espécie oxidante no sistema chamado de “reação de Fenton” (Equação 3). A reação ocorre de forma espontânea e no escuro e na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  (Equação 4)<sup>13,25-28</sup>



EQUAÇÃO 3



EQUAÇÃO 4

O método, porém, tem algumas limitações no sentido de que o pH precisa ser controlado de forma rigorosa para evitar a formação de precipitado pelo hidróxido de ferro, que se forma em pH mais básico. Formando um lodo e assim mais uma fase para ser tratada no processo.

#### 6.5.4. PROCESSO FENTON/ FOTO FENTON HETEROGÊNEO (LIKE-FENTON)

Os processos *like-fenton* adquirem amplo destaque dentro dos POA's pois, além de auxiliar nas dificuldades encontradas nos processos homogêneos também permite a utilização das fontes de Ferro das mais diversas formas.

O Ferro pode ser utilizado imobilizando o mesmo em algum material, permitindo seu contato com a solução contendo o substrato a ser degradado, substituindo o Ferro solúvel que poderia incorporar a solução restante visto que, o controle de Ferro também deve ser monitorado em todo o processo. As principais vantagens são a fácil separação do material utilizado da solução, evitando etapas a mais no experimento, não formando, portanto, lodos após a degradação, sugerindo um novo material que precisaria de tratamento.<sup>15,22,23-26</sup>

A utilização de óxidos de Ferro para tal fim são muito estudados, principalmente em suportes porosos. Pelo fato do Ferro ser utilizado na forma de óxido o controle de pH não se faz tão rigoroso para evitar a precipitação de Ferro no sistema, permitindo trabalhar em uma faixa de pH mais ampla. Vários catalisadores heterogêneos são utilizados além dos de Ferro como, óxidos de metais de transição, metais nobres suportados e, sais de metais de transição e seus complexos.<sup>22, 25-27</sup>

---

## 6.6. ÓXIDOS MAGNÉTICOS

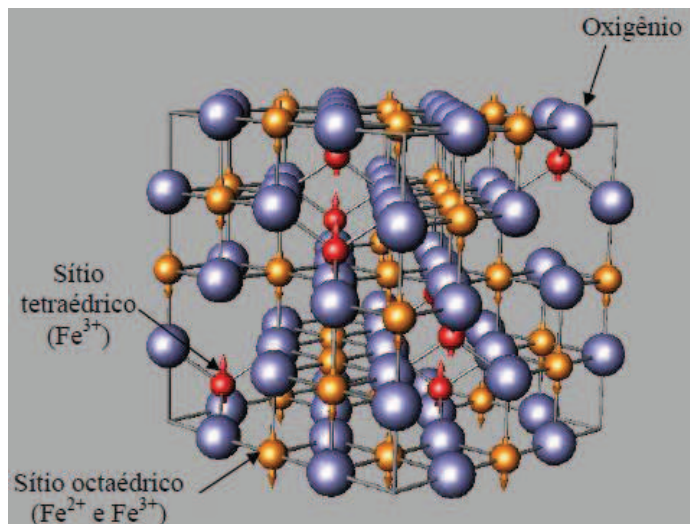
Os óxidos de ferro magnético são encontrados na natureza ou podem ser sintetizados em laboratório. Os óxidos apresentam diversas fases, como a hematita, maghemita e magnetita por exemplo, podendo haver transição de fase de acordo com a temperatura em que o material for submetido, o que chamamos de temperatura de Curie no caso dos óxidos magnéticos, onde ocorre rearranjo eletrônico e mudança de fase.

A magnetita é um dos óxidos magnéticos mais importantes, de fórmula ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Apresenta em sua estrutura  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e sua principal importância nesse trabalho é a possibilidade de ser utilizada como fonte de Ferro no processo Foto-fenton heterogêneo, já que a maioria dos processos trabalha com o Ferro imobilizado em algum outro material. O Ferro na forma de óxido pode facilitar o processo com relação ao controle de pH, já que não vai formar hidróxidos no meio e sua característica magnética traz o diferencial do trabalho, que é a remoção do material do meio reacional após as degradações com o auxílio de um ímã.<sup>27</sup>

### 6.6.1. MAGNETITA

A magnetita em especial, com fórmula molecular  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) possui em sua estrutura  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e tem caráter ferrimagnético, pode ter diversas aplicações como componentes de armazenamento de informações, na medicina, como fonte de ferro, ferrofluidos, removedor de poluentes dentre outros, sendo que o tamanho das partículas influencia diretamente na sua possível aplicação. A magnetita possui sítios tetraédricos e octaédricos em sua estrutura, que estão diretamente relacionados com os  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  constituintes da estrutura.<sup>28-30</sup>

Para melhor controle e rendimento do experimento, no trabalho será utilizado magnetita e/ou óxidos de ferro magnéticos como fonte de íons ferrosos e assim viabilizar o método de degradação. Uma vantagem adicional do material é a possibilidade de remoção do mesmo com auxílio de um ímã, evitando a geração de outros resíduos decorrentes.<sup>20,30-33,35</sup>



**FIGURA 10.** REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DA MAGNETITA<sup>20</sup>.

Trabalhos utilizando magnetita como fonte de ferro ou na forma imobilizada na degradação de corantes pelo método aplicado nesse trabalho não foram encontrados. O fato da magnetita ser magnética é um grande referencial pois pode ser removida com um ímã do meio reacional.

---

## 7.OBJETIVOS

### 7.1. OBJETIVOS GERAIS

Síntese de partículas de óxidos de ferro magnéticos (principalmente a magnetita), estáveis e que respondam de forma eficaz aos testes de degradação por método oxidativo avançado *like*-Fenton

### 7.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolvimento de rotas de síntese que resultem em partículas de óxidos de ferro magnéticos.
- Caracterização física dos materiais obtidos.
- Estudo da eficiência dos óxidos magnéticos na degradação de corantes têxteis.
- Remoção do material com auxílio de um ímã para ser utilizado posteriormente.
- Reutilização do material em diversas reações de degradação.

---

## 8. EXPERIMENTAL

A parte experimental se divide em duas etapas: síntese e caracterização dos óxidos de Ferro magnéticos e testes de degradação de corantes têxteis.

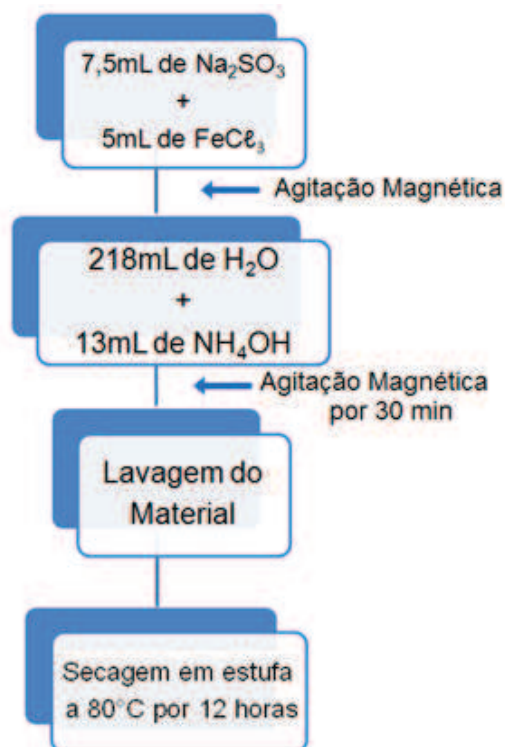
### 8.1. SÍNTESE DA MAGNETITA

Inicialmente foram preparadas soluções de Cloreto de Ferro III,  $\text{FeCl}_3$ , 2 mol/L, e Sulfito de Sódio  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 1 mol/L. Em seguida foi realizado o procedimento experimental descrito a seguir:

- A 7,5mL da solução aquosa de  $\text{FeCl}_3$  2 mol/L, foram adicionados 5mL da solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  1 mol/L, sob agitação constante. Esse sistema corresponde a “**mistura 1**”;
- Em um outro béquer foram misturados 218mL de água e 13mL de Hidróxido de Amônio concentrado ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) formando a “**mistura 2**”;
- Foi adicionado rapidamente a **mistura 1** à **mistura 2** e o sistema foi mantido sob agitação magnética por 30 minutos;
- Após a agitação, foram realizadas sucessivas lavagens do sólido formado, decantando o mesmo com auxílio de um ímã e, depois de descartado o sobrenadante foi adicionado água e mantido sob agitação por mais 5 minutos até novo processo de lavagem. Este procedimento foi repetido por várias vezes;
- Após as lavagens o produto foi seco em estufa.

Observações: Toda a água utilizada no processo foi previamente fervida e borbulhada com  $\text{N}_2$  visando a remoção do oxigênio dissolvido em água.

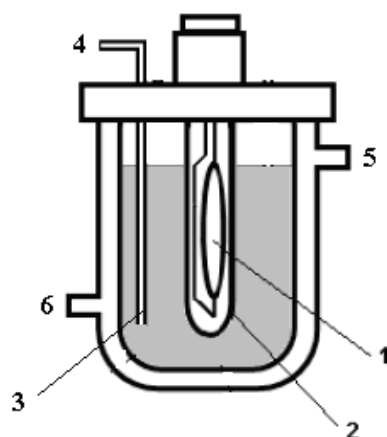
Foram realizados vários experimentos até o procedimento proposto e o processo pode ser exemplificado no esquema a seguir da Figura 11.



**FIGURA 11.** REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DA SÍNTESE

## 8.2. TESTES DE DEGRADAÇÃO/AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os ensaios de degradação foram efetuados com o corante preto reativo 5 da Aldrich, utilizando o processo like-fenton. O processo foi realizado em um reator fotoquímico de bancada (Figura 12) utilizando agitação magnética e refrigeração e a radiação proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W revestida com um bulbo de vidro borossilicato.



**FIGURA 12.** REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO UTILIZADO NO PROCEDIMENTO.

1. lâmpada a vapor de mercúrio; 2. bulbo de vidro borossilicato; 3. coletor de amostra; 4. retirada de amostra com seringa adaptada; 5. entrada de água; 6. saída de água.

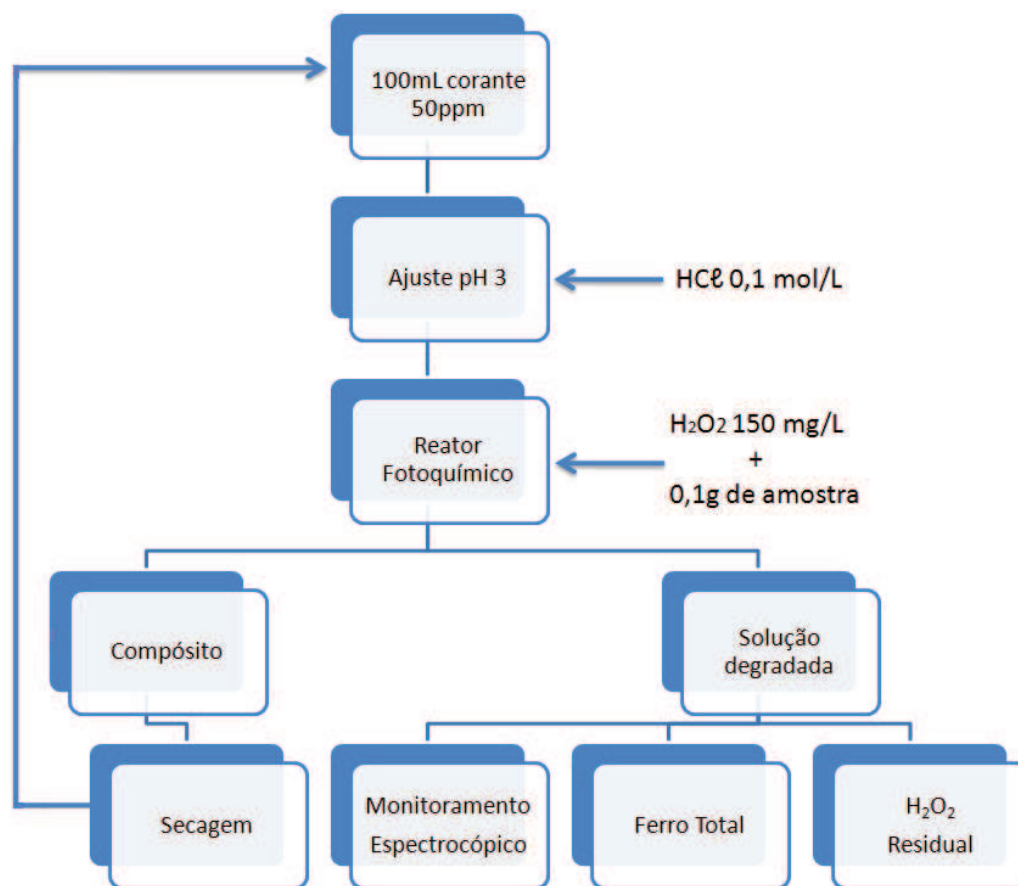
Foram utilizados 0,1g de amostra e 100mL de solução de corante com concentração de 50ppm em cada experimento de degradação conforme melhor exemplificado na Figura 13. Foi realizado planejamento fatorial  $2^3$  a fim de definir a melhor condição experimental do processo de degradação, onde foi variado pH da solução, concentração de peróxido de hidrogênio e massa de magnetita utilizados sendo que, cada experimento foi executado em triplicata.

Foi analisado ainda, a atividade fotocatalítica do material sintetizado, realizando o experimento na ausência de peróxido de hidrogênio a fim de confirmar a potencialidade do fotocatalisador.

Ainda nesse estudo, foi necessário avaliar um possível processo de adsorção do corante pelo material, pois o mesmo pode estar adsorvendo o corante em diversas proporções e não somente degradando pelo método sugerido. O teste de adsorção portanto, permite comprovar se a degradação está de fato ocorrendo em cada experimento. O experimento de adsorção foi executado a partir de 100mL de corante e 0,1g de amostra submetidos a agitação magnética.

O tempo de degradação em cada ensaio foi de 50 minutos e com retirada de alíquotas a cada 10 minutos. O monitoramento espectroscópico da degradação dos corantes foi realizado através de espectroscopia no ultravioleta-visível, em um espectrofotômetro UV-Vis, Varian 3.000, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, utilizando água destilada como referência. O procedimento realizado nos

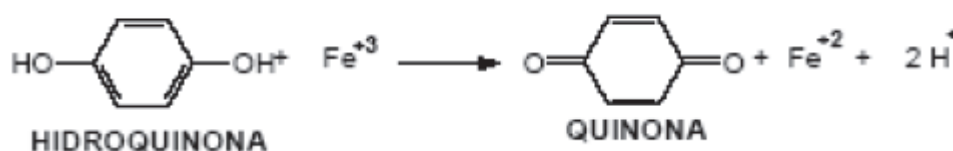
testes de degradação podem ser especificados no fluxograma representado pela Figura 13.



**FIGURA 13.** ETAPAS REALIZADAS NOS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO.

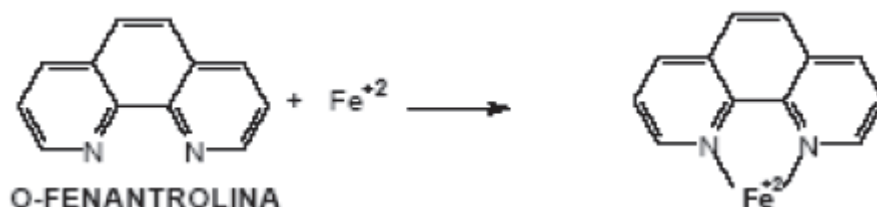
### 8.3. Lixiviação do Ferro

A determinação de ferro na solução permite o controle da quantidade de ferro que é lixiviado do sólido para a solução. O método utilizado foi da o-fenantrolina, que consiste na redução do ferro com hidroquinona (Equação 5) e complexação do mesmo com o-fenantrolina (Equação 6). A solução alaranjada obtida está diretamente ligada à concentração de ferro presente na amostra, a qual foi medida na região de  $\lambda = 508\text{nm}$  por espectrofotometria UV-Vis.<sup>21,22</sup>



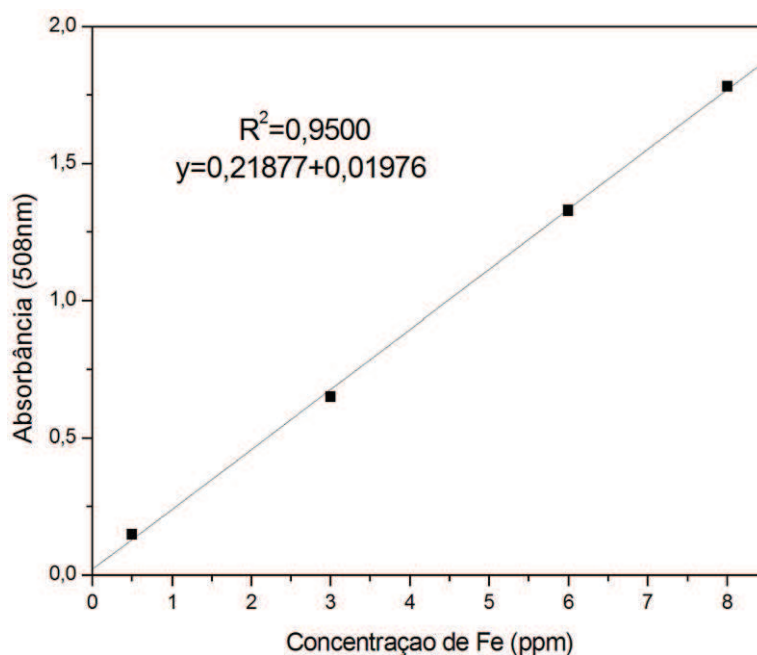
**EQUAÇÃO 5**





**EQUAÇÃO 6**

A curva de calibração utilizada na determinação de ferro total encontra-se na Figura 14:

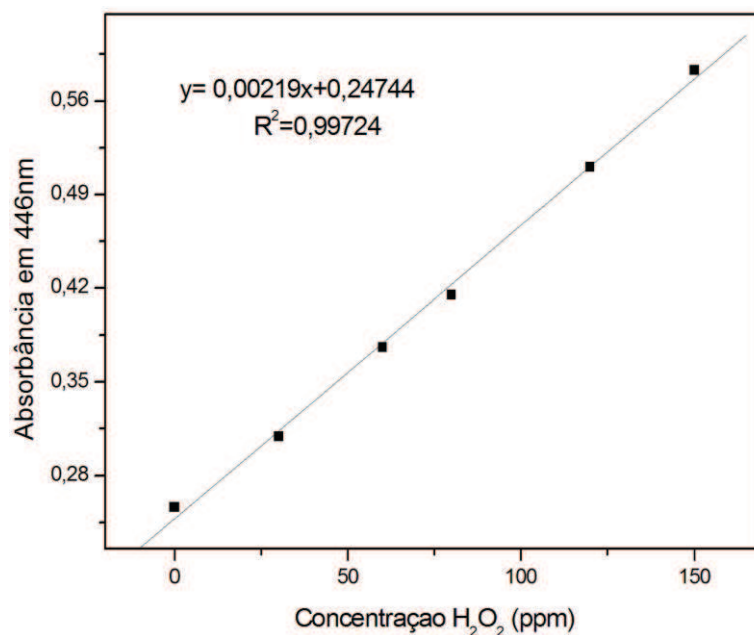


**FIGURA 14. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE FERRO TOTAL.**

#### 8.4. Peróxido Residual

O peróxido de hidrogênio residual foi determinado espectrofotometricamente, utilizando-se metodologia fundamentada na reação entre uma solução ácida de metavanadato de amônio com peróxido de hidrogênio, que resulta na oxidação e redução dos átomos de vanádio. Após essa reação, ocorre uma mudança na coloração, que antes era amarela e depois passa a ser avermelhada. A alteração da cor está diretamente ligada a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que pode ser obtida por meio de espectrometria UV-Vis, analisada no  $\lambda = 446\text{nm}$  que é o máximo de absorção da coloração do composto.<sup>20-23</sup>

A curva de calibração obtida para as medidas está representada na Figura 15.



**FIGURA 15.** CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA NAS MEDIDAS DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.

## **8.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES, DEGRADAÇÕES E EQUIPAMENTOS**

### *8.5.1. ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis*

Os espectros UV-Vis das soluções foram obtidos em um equipamento - Espectrofotometro UV visível, VARIAN 3.000 na Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO.

### *8.5.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)*

Os espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em equipamento marca Prestige-21 da Shimadzu FT-IR, na região de 3800 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e as amostras foram preparadas na forma de pastilha usando KBr como dispersante. As pastilhas foram preparadas homogeneizando 10 partes de KBr e 1 parte de amostra. Para cada amostra foram obtidas 64 varreduras. As medidas foram feitas na Universidade Estadual de Ponta Grossa UEPG.

---

### 8.5.3. DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

Os difratogramas de raios X, em modo varredura, foram obtidos em um equipamento Ultima IV da Rigaku, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com varredura de  $0,1^\circ\text{s}^{-1}$  em  $2\theta$ , e rotação de 5 rpm.

### 8.5.4. ANÁLISE TÉRMICA TG/DTA

As análises termogravimétricas foram realizadas para os híbridos e seus precursores. As curvas de análise térmica simultânea (TG/DTA) foram obtidos em um equipamento Seiko modelo 3600 em atmosfera de ar, com fluxo de  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e velocidade de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $750^\circ\text{C}$  também na UNICENTRO. As amostras na forma de pó foram condicionadas em cadinho de platina.

### 8.5.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)

As imagens de MEV foram realizadas em uma placa de FTO como substrato para acondicionar as amostras de magnetita. O aparelho utilizado Hitachi TM3000 acoplado SNIPTED 3000.

---

## 9. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 9.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MAGNETITA

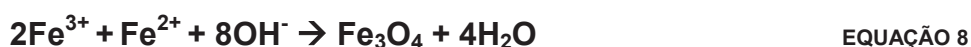
A ideia principal é que o material magnético de ferro, sintetizado na forma de magnetita, seja utilizado na degradação de corantes reativos pelo processo *like-fenton*, e que o mesmo possa ser retirado do meio reacional com o auxílio de um ímã e ser reutilizado em futuros processos de degradação.

O processo de síntese utilizado foi o de redução-precipitação, primeiramente ocorre a formação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , pela dissociação do  $\text{FeCl}_3$  em água. Em seguida, a adição do sulfito de sódio muda a cor da solução de amarela para vermelho escuro, cor característica de compostos formados pelos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{S(IV)}$ , a mudança de cor deve-se à transferência de carga entre o ligante e o metal no complexo formado, conforme o equilíbrio apresentado na equação 7:



O par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (com um potencial de redução de +0,77 V vs EPH) é um agente fortemente oxidante quando na presença do par  $\text{S}^{6+}/\text{S}^{4+}$  (cujo o valor de potencial de redução é -0,93 V vs EPH), em meio básico conduz ao equilíbrio, que está fortemente deslocado para o lado dos produtos reacionais  $\text{Fe}^{2+}$  (reduzida) e  $\text{S(VI)}$  (oxidada). A reação inversa, a oxidação o  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , na presença de  $\text{O}_2$ , é geralmente lenta.

A adição de Hidróxido de amônio promove, após a reação redox, a precipitação de partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de cor marrom escuro, formadas pela presença na razão 1:2 de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A reação proposta está descrita na equação 8: <sup>20,32,34</sup>



As amostras sintetizadas tiveram as mesmas tendências nos processos de caracterização e comportamento magnético, conforme será descrito no decorrer do texto. A Figura 16 e a Figura 17 a seguir, demonstram o comportamento da amostra quando sobreposta a um ímã, comprovando seu comportamento magnético. <sup>20,34,40-45</sup>



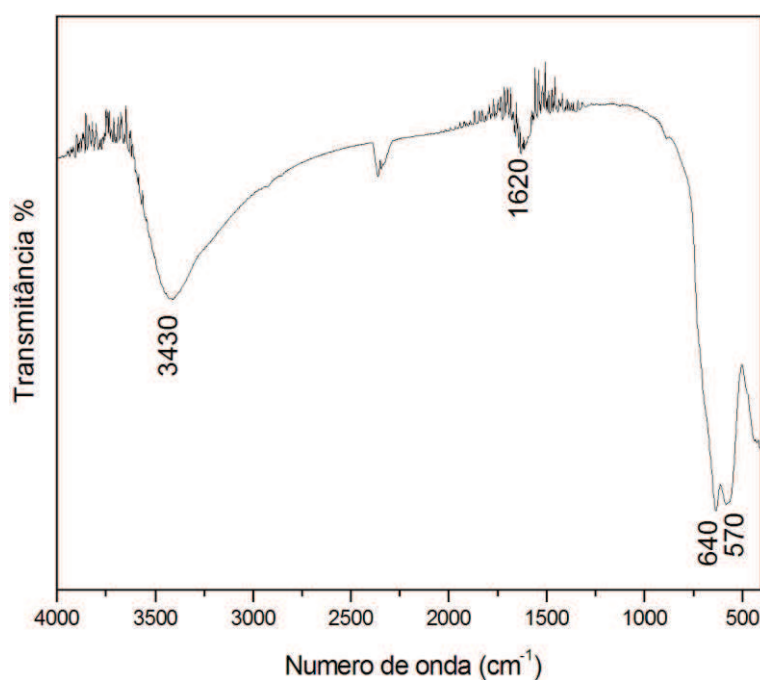
**FIGURA 16.** AMOSTRA DE MAGNETITA SINTETIZADA



**FIGURA 17.** AMOSTRA DE MAGNETITA SINTETIZADA SOBRE O IMÃ.

### 9.1.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

No espectro de FTIR da Figura 18 observamos claramente duas bandas que estão relacionadas com a presença de magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nesta amostra: as bandas em 570 e 640  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas aos modos de estiramento da ligação metal-oxigênio em sítios tetraédricos e octaédricos respectivamente, conforme a Figura 18. Além disso, também identificamos as bandas em 3430 e 1620  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada aos modos vibracionais da água.<sup>34-39,47,48</sup>



**FIGURA 18.** ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA A MAGNETITA.

---

Na Tabela 2 estão relacionadas as bandas da amostra comparados com os valores encontrados na literatura.

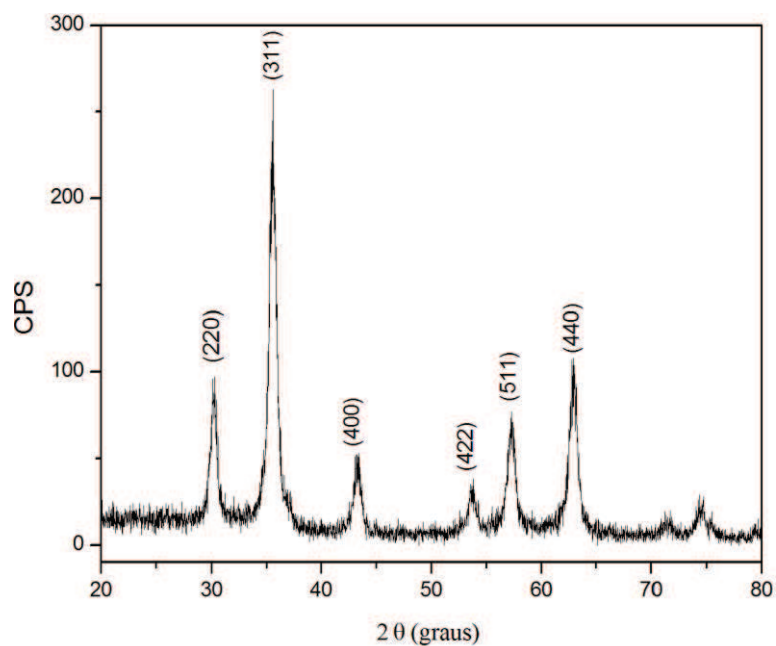
**TABELA 2. VALORES DE IR PARA A MAGNETITA E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA.**

Bandas		Atribuição	Referência
Amostra / cm <sup>-1</sup>	Literatura / cm <sup>-1</sup>		
3430	3430	Estiramento de OH de água	CABRERA <sup>36</sup>
1620	1630	Estiramento de OH de água	CABRERA <sup>36</sup>
1428	1420	Deformação do OH no plano	SILVERSTEIN <sup>37</sup>
640	645	Estiramento de vibração de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MAYTI <sup>38</sup>
570	580	Estiramento de vibração de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MAYTI <sup>38</sup>

### 9.1.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X – DRX

A difração de raio-x é uma ferramenta poderosa na identificação das fases do óxido de ferro, uma vez que cada fase apresenta um padrão de difração único, podendo ser considerada a “impressão digital” do composto. Nesse sentido, foram feitas medidas de difração de raio-x da amostra sintetizada, no intuito de confirmar os resultados obtidos por FTIR que indicam a obtenção da fase magnetita.

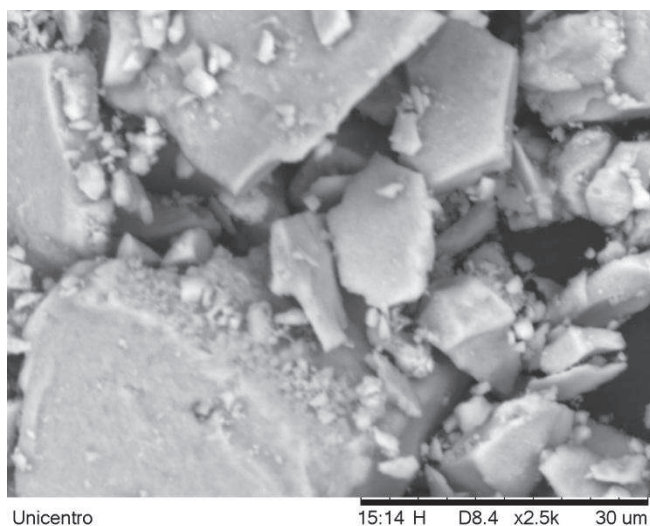
O difratograma representado na Figura 19 apresenta todos os picos de difração característicos da fase magnetita, confirmando a obtenção dessa fase.



**FIGURA 19.** DIFRATOGRAMA DE RAIO-X PARA A MAGNETITA.

### 9.1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

A morfologia da superfície no material está disposta na Figura 20, que traz uma imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra, cuja análise foi realizada com um aumento de 2500 vezes:

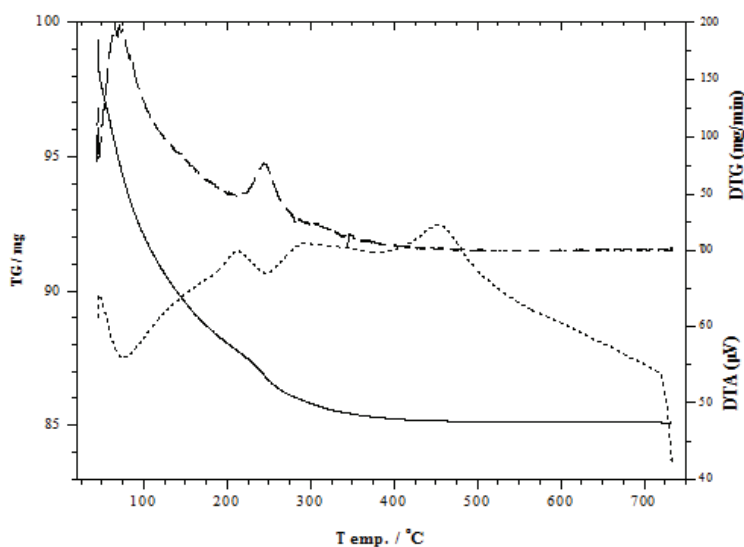


**FIGURA 20.** MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA A MAGNETITA.

É possível observar que o material apresenta partícula de tamanho e forma irregulares no decorrer de sua superfície, sendo necessário averiguar se não ocorrem processos de adsorção simultaneamente com as reações de degradação.

#### 9.1.4. TG/DTA

De acordo com a literatura, as amostras de magnetita tendem a desenvolver um comportamento térmico relacionado com a mudança de fases, perda de água adsorvida em cerca de 240°C e prováveis resíduos orgânicos provenientes da síntese.<sup>20</sup> Conforme observado na Figura 21, a amostra teve a primeira perda de massa de 11% referente à água adsorvida e relacionada com um pico exotérmico. Em torno de 500°C podemos observar na curva de DTA um novo evento exotérmico que, de acordo com a literatura, refere-se a transição da magnetita para a fase que pode ser relacionada com o fato dos compostos magnéticos apresentarem a temperatura ou ponto de Curie características, onde é evidenciado a perda de características magnéticas quando expostas ao ímã. A temperatura de Curie para a magnetita na literatura é de 500°C conforme indicado no gráfico de TG/DTA. Indicando, portanto, comportamento térmico conforme descrito na literatura.<sup>20,28,29,41</sup>



**FIGURA 21.** CURVAS DE TG/DTA PARA A MAGNETITA

## 9.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

O corante utilizado nos processos de degradação foi o corante Preto Reativo 5, seguindo o procedimento já descrito anteriormente. O planejamento fatorial  $2^3$  foi realizado totalizando 8 experimentos realizados em triplicata a fim de identificar a melhor



---

condição de degradação do corante. Os fatores que foram variados na otimização do processo foram: a concentração de peróxido de hidrogênio, o pH da solução de corante e a massa de magnetita utilizada, conforme a Tabela 3:

**TABELA 3.** PLANEJAMENTO FATORIAL COM VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO E pH DO CORANTE

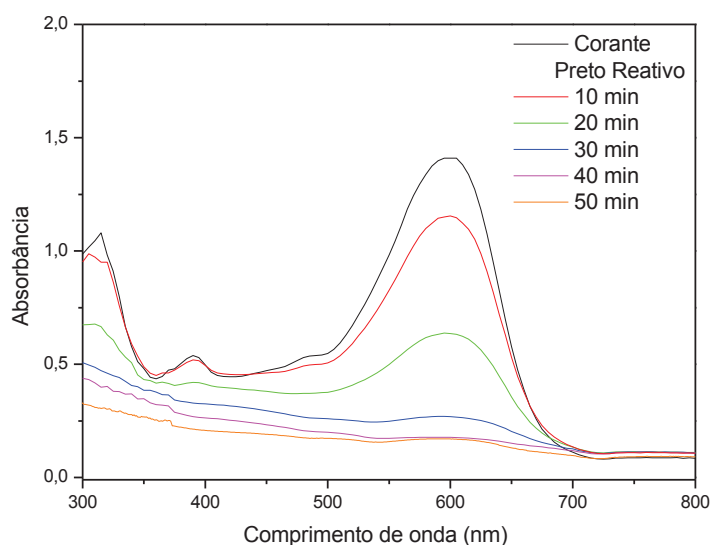
Experimento	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ](ppm)	pH	Massa (g)	% degradação
1	70	3	0,1	74,0 ± 0,5
2	70	3	0,2	79,0 ± 1,6
3	70	6	0,1	4,0 ± 1,0
4	70	6	0,2	4,0 ± 2,1
5	150	3	0,1	99,0 ± 1,7
6	150	3	0,2	95,0 ± 1,2
7	150	6	0,1	10,0 ± 2,0
8	150	6	0,2	10,0 ± 1,1

Assim, os experimentos com melhor eficiência de degradação do corante foram 5 e 6, com condições de 150 ppm de peróxido e pH mais baixo, igual a 3. A literatura sugere que os valores de pH mais baixos favorecem as reações do método de oxidação avançada *like-fenton*, evitando possíveis precipitações de ferro na solução.<sup>3</sup> No caso da magnetita não é esperado precipitações na solução visto que é um óxido de ferro, composto estável com relação ao pH mas, foi determinado o pH 3 pela maior eficiência no processo de degradação, cerca de 95% em 30 minutos.

Portanto, as degradações que serão descritas a seguir foram feitas nas seguintes condições: pH=3 e concentração de 150ppm de peróxido. A degradação do corante foi acompanhada pela varredura na região do espectro visível em função do tempo, de acordo com a banda característica do corante preto reativo 5 que é 597nm.

As degradações foram feitas num tempo total de 50 min e monitoradas a cada 10 minutos. A Figura 22 demonstra que cerca de 99% do corante foi degradado ao final dos 50 min, fato evidenciado pela diminuição na absorbância na região característica do corante e por não haver formação de novas bandas.

Também devemos ressaltar a diminuição das bandas na região de 300 nm referentes à presença de compostos aromáticos<sup>48</sup>.



**FIGURA 22.** MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO.

Na Tabela 4 estão resumidos os valores de porcentagem de degradação para cada uma das alíquotas.

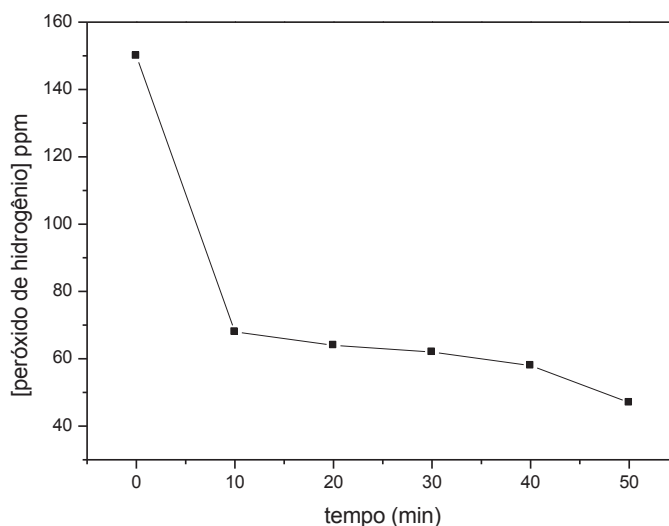
**TABELA 4.** VALORES DA REDUÇÃO DE ABSORBÂNCIA EM 597NM E PORCENTAGEM DE CORANTE DEGRADADO.

Tempo (min)	Absorbância (597nm)	Degradação (%)
10	0,6161	58
20	0,5363	64
30	0,3461	80
40	0,2689	85
50	0,1632	94

Após o experimento o material foi removido com o próprio agitador magnético e seco em estufa e submetido a outras degradações nas mesmas condições experimentais, a fim de avaliar a possibilidade de reutilização do material em futuras degradações. A avaliação de ferro lixiviado indicou que não há presença do mesmo em solução ou seja, não ocorrem perdas do ferro da magnetita para a solução, o que é um aspecto favorável visto que, quando ocorre a lixiviação do ferro o controle do pH precisa ter uma atenção especial para não sofrer alterações e ter ferro precipitado no meio, gerando mais resíduos.<sup>12,18,19</sup>

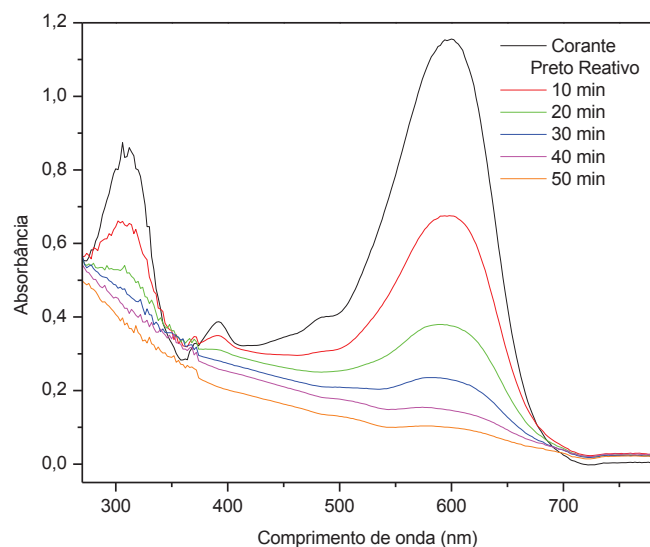
---

A concentração de peróxido de hidrogênio residual é extremamente importante no processo de degradação por reação foto-Fenton, a eficiência do processo está diretamente ligado ao seu consumo, pois quando ele é totalmente consumido a formação de radicais hidroxila é interrompida, sendo necessária a sua reposição. A Figura 23 demonstra o consumo de peróxido durante o experimento.



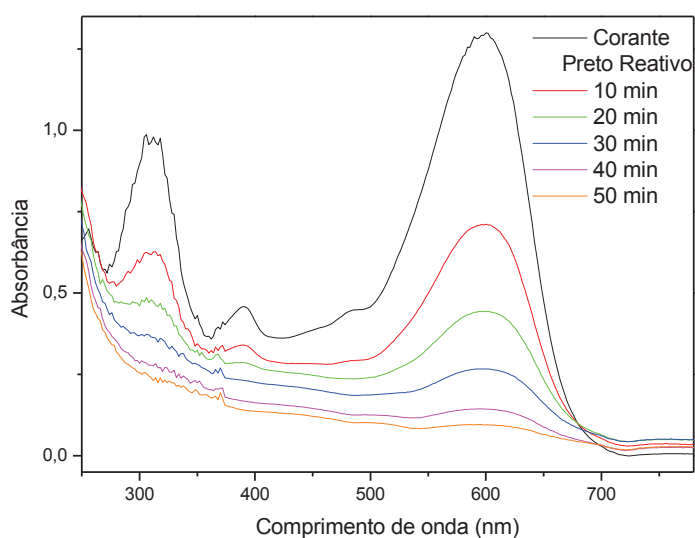
**FIGURA 23.** CONSUMO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO DURANTE A DEGRADAÇÃO.

A seguir as figuras 24, 25 e 26 indicam os monitoramentos das sucessivas degradações com o mesmo material sendo realizadas quatro degradações com a mesma amostra.



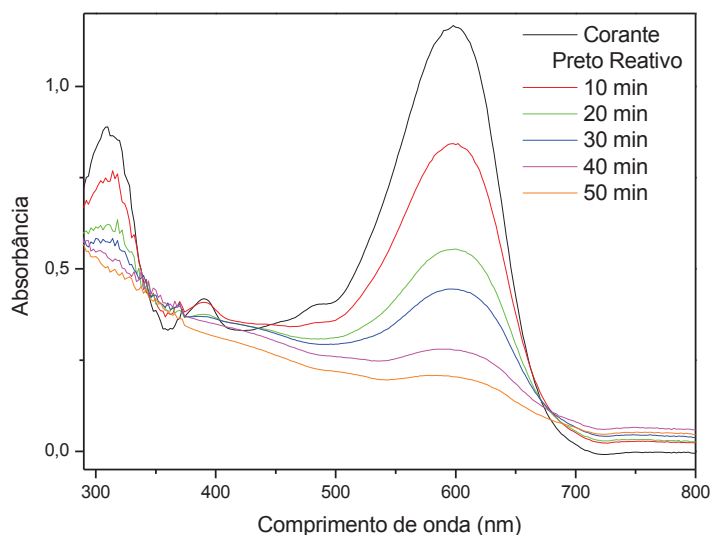
**FIGURA 24. MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO NA SEGUNDA DEGRADAÇÃO COM O MATERIAL.**

Observa-se na Figura 24 uma elevação na linha base de absorbância para as degradações, tal fato pode ser explicado pela presença de material particulado na solução. O material está em suspensão e não em solução na forma de ferro lixiviado, conforme será demonstrado na determinação de ferro total no decorrer do texto. Pois, como a alíquota que é retirada do reator precisa ser analisada imediatamente, nem toda magnetita fica em contato com o imã devido a agitação da solução.



**FIGURA 25. MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO NA TERCEIRA DEGRADAÇÃO COM O MATERIAL.**

Na terceira degradação com o material conforme Figura 25, ainda houve elevação na linha base de absorbância porém, sem interferir no processo de degradação do corante que foi concluído com 97% de quebra do grupo cromóforo do corante. No quarto ensaio, descrito na Figura 26, a degradação atingiu cerca de 90%. Mantendo portanto, até a quarta reutilização do material uma degradação eficiente.

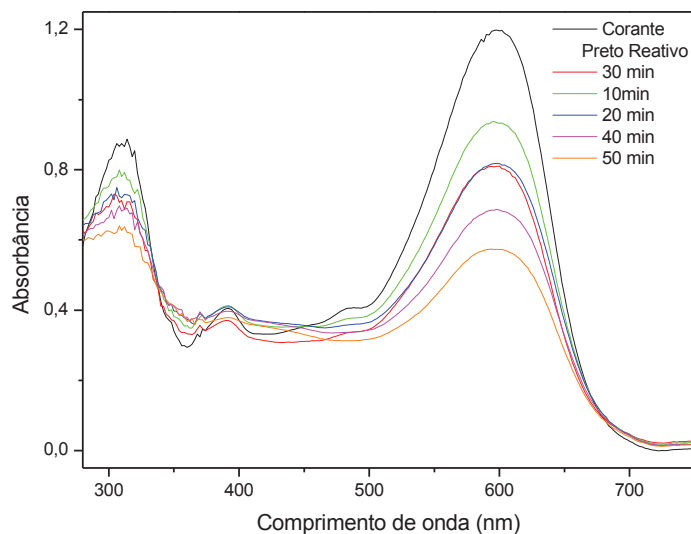


**FIGURA 26.** MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO NA QUARTA DEGRADAÇÃO COM O MATERIAL.

É importante ressaltar que mesmo após a quarta degradação não houve diminuição quanto ao comportamento magnético do material. O composto foi utilizado da mesma forma nas quatro degradações, submetido a agitação magnética (permanece atraído pelo agitador, tendo contato com a solução) e é removido da solução como auxílio de uma pinça que foi revestida com parafilm.

Foram realizadas ainda, degradações nas mesmas condições já descritas: uma apenas com o peróxido de hidrogênio e a outra apenas com a magnetita, ambas na presença de luz UV a fim de avaliar o quanto cada fator influencia na degradação e confirmar se o material sintetizado atua também como fotocatalisador.

Na Figura 27 observa-se a degradação realizada apenas na presença de luz UV e peróxido de hidrogênio na concentração de 150ppm, constituindo a reação  $H_2O_2/UV$  clássica e indicando uma degradação de 50% do corante preto reativo 5.

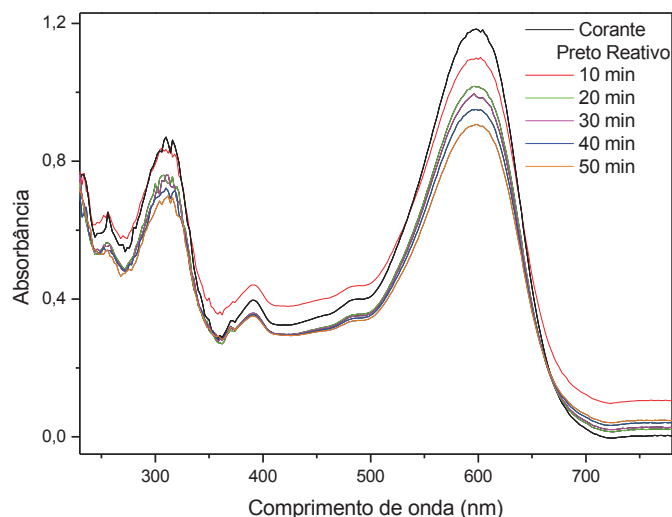


**FIGURA 27. DEGRADAÇÃO REALIZADA COM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.**

A radiação UV por si só já é capaz de decompor algumas moléculas orgânicas porém, em velocidades baixas. O peróxido de hidrogênio por ter potencial oxidante, potencializa a reação.<sup>21</sup>

O fato importante observado na figura 27 é que o pico referente aos compostos aromáticos (região de 300 nm) não sofre uma diminuição efetiva no estudo realizado, esse fato está relacionado ao uso do bulbo de vidro borossilicato durante os estudos, o vidro borossilicato bloqueia a radiação UVA e UVB (radiações mais energéticas) impedindo uma geração de radicais hidroxilas mais efetiva. Já o processo like-Fenton utilizando a magnetita foi mais efetivo na degradação dos compostos aromáticos (Figura 22).

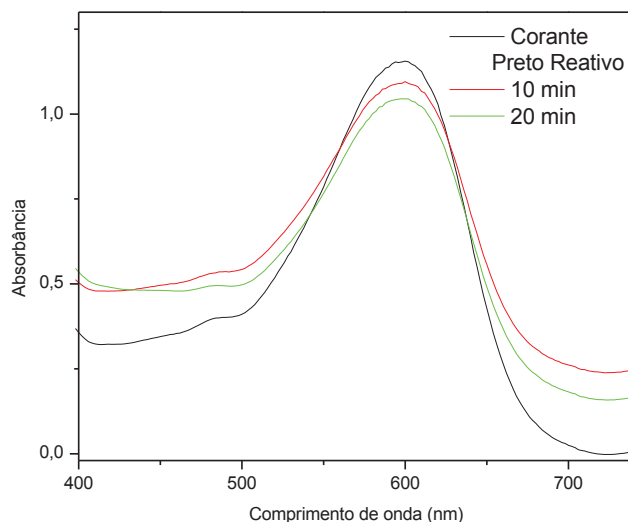
Foi realizada ainda a degradação apenas com a magnetita e luz UV a fim de evidenciar o potencial fotocatalítico do material sintetizado. A Figura 28 representa uma degradação de cerca de 40% do grupo cromóforo do corante, o que evidencia que o material pode também ser utilizado como fotocatalisador.



**FIGURA 28.** DEGRADAÇÃO REALIZADA COM MAGNETITA/UV.

Observando os resultados de degradação com peróxido e magnetita separadas e com luz UV indicaram potencial de degradação porém, em menor porcentagem em relação a combinação de ambos. A reação like-Fenton chega a degradar praticamente todo o grupo cromóforo do corante enquanto cada fator isolado não chega a níveis superiores a 50% de acordo com os experimentos realizados. Faz-se necessário otimizar os experimentos para a magnetita e UV para obter mais resultados quanto a atividade fotocatalítica do mesmo, alterando o procedimento experimental, bulbo da lâmpada a fim de confirmar se ocorre de fato atividade fotocatalítica ou se trata apenas de um processo de adsorção. Sabe-se que alguns óxidos de ferro podem agir como sensibilizadores de processos de oxidação e redução mediados por luz, daí a importância de tal estudo nas etapas futuras do trabalho.<sup>22,23</sup>

O teste de adsorção foi realizado com o objetivo de confirmar se o corante está realmente sendo degradado ou se o material apresenta algum poder adsorptivo. O que pode interferir nos resultados da avaliação da porcentagem de degradação. Para isso, foi realizado um experimento onde foi adicionado a 100 mL de solução de corante (nas mesmas condições de pH e concentração) e cerca de 0,1g de magnetita sob agitação e após 20 min de agitação, a solução foi analisada por UV-Vis.



**FIGURA 29.** TESTE DE ADSORÇÃO PARA O CORANTE COM O MATERIAL POR 20 MINUTOS.

A Figura 29 mostra que a adsorção do corante pelo material foi baixa, cerca de 11%, confirmando, portanto, que a eficiência dos resultados de degradação não tem interferência direta de processos adsorptivos. A Tabela 5 demonstra um resumo dos principais testes realizados para confirmar a eficiência da reação foto-fenton *like*, utilizando peróxido, luz UV-Vis e a magnetita. Confirmando que o processo mais eficiente e em menor tempo é a associação dos três componentes propostos pelo trabalho.

**TABELA 5.** ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO SEPARADOS EM 20 MINUTOS.

<b>Tipos de degradação</b>	<b>Absorbância</b>	<b>%Degradação</b>
UV-Vis + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,9114	30
UV-Vis + Material	0,9777	23
UV-Vis + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + material	0,5363	65
Adsorção	0,9991	11



---

## 10. CONCLUSÃO

As degradações realizadas de acordo com a metodologia propostas indicaram mais de 90% de degradação do corante preto reativo, inclusive nas degradações sucessivas com o mesmo material. Não foi encontrado na literatura o estudo da utilização de partículas magnéticas no processo de degradação de corantes reativos, tornando esse trabalho extremamente interessante devido a praticidade do método proposto.

As caracterizações realizadas até o presente momento evidenciam a formação de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , um óxido de ferro constituído das fases  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  a qual se mostrou eficiente no processo *like*-Fenton para a degradação do corante preto reativo 5 bem como na sua reutilização, mostrando eficiência de degradação nas 5, reutilizações efetuadas. Após os experimentos, foi possível remover o material do meio reacional com o auxílio de um ímã, para secagem e posteriores utilizações.

Os estudos realizados indicam que além do processo *like* Fenton existe o processo  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ , o processo adsortivo e a ação da magnetita como fotocatalizador, mas todos esses processos são menos efetivos na degradação do corante em relação ao processo *like*-Fenton, é importante salientar que todos os processos citados acima são poucos efetivos na degradação da fração aromática do corante. Somente o processo *like* Fenton utilizando a magnetita foi efetivo na degradação da fração aromática do corante.

A baixa lixiação de ferro para o meio reacional é um forte indicativo que o processo *like* Fenton ocorra na superfície da magnetita indicando um processo heterogêneo de degradação.

---

## 11. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Elaboração de artigos científicos e submissão à revistas da área.
- Novos testes de degradação e verificação da atuação do óxido em outros tipos de degradações.

---

## 12. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### Trabalhos Científicos na Forma de Paineis:

- 1) MARIANO, M.L.; FUJIWARA, S.T.; CASTRO, E.G. Síntese e Caracterização de Nanopartículas magnéticas. VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós Graduação em Química. Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO. Guarapuava-PR. 2012.
- 2) MARIANO, M.L.; FUJIWARA, S.T.; CASTRO, E.G. Síntese e caracterização de partículas magnéticas de óxido de ferro e sua aplicação na degradação de efluentes têxteis. XIX Encontro de Química da Região Sul, UNISUL. Tubarão-SC. 2012.

---

## 13. REFERENCIAL

1. KUNZ, A., et al., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 2002. 25: p. 78-82.
2. GUARATINI, C.C.I. and M.V.B. Zanoni, Corantes têxteis. *Química Nova*, 2000. 23: p.71-78.
3. SOUZA, K.V.d., P. Peralta-Zamora, and S.F. Zawadzki, Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. *Química Nova*, 2008. 31: p. 1145-1149.
4. ANDRADE, F. (2003). Remoção de Cor de Efluentes Têxteis com Tratamento de Lodos Ativados e um Polieletrólito Orgânico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis.
5. DELLAMATRICE, P.M., *Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes na Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP*. Dissertação (Doutorado em Ecologia de Agroecossistema) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP., 2005.
6. Disponível em: <http://www.tvimagemnet.com.br>. Acesso em setembro/2012.
7. MARTÍNEZ, F., et al., *Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. 70(1–4): p. 452-460.
8. UEDA, A.C. Aplicação de micelas reversas na remoção de corantes têxteis catiônicos. 2006. Dissertação (Mestrado Eng. Química). Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. Florianópolis-SC.
9. PÉREZ, M., et al., *Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002. 36(1): p. 63-74.
10. ILHA, C.E.G., *Degradação Degradação corantes e pigmentos: Utilização Degradação processos oxidativos avançados para a degradação Degradação quatro pigmentos monoazóicos*. Dissertação (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Degradação Brasília, Brasília, DF., 2004.
11. PORTER, J.J.; Gomes, A.C.; The rejection of anionic dyes and salt from water solution using a polypropylene microfilter. *Desalination* 2000, 128,

---

81.

12. LIOTTA, L.F., et al., *Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 162(2–3): p. 588-606.
13. SOUZA, C.R.L.d. and P. Peralta-Zamora, *Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio*. Química Nova, 2005. 28: p. 226-228.
14. TAMBOSI, J. L. *Remediação de efluente da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica*. 2005. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
15. BRITTO, J.M; RANGEL, M.C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. Química Nova, 2008, 31, 114-122.
16. MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI, K.A.; BRAZZ, A.D.; FERNANDEZ, J.R. (2003). Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. Química Nova, v. 26, n. 3, p. 373-380.
17. ARAUJO, F.V.F.; YOKOYAMA, Lídia e TEIXEIRA, Luiz Alberto César Remoção de cor los Soluções de Corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV . *Quím. Nova* [online]. 2006, vol.29, n.1, pp 11-14. ISSN 0100-4042.
18. LUCAS, M.S. and J.A. Peres, *Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation*. Dyes and Pigments, 2006. 71(3): p. 236-244.
19. NOGUEIRA, R.F.P., et al., *Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton*. Química Nova, 2007. 30: p. 400-408.
20. MAGALHÃES, F., *Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos*, in *Departamento de Química*. 2008, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte-MG.
21. RIBEIRO, K., *IMOBILIZAÇÃO DE ÍONS FÉRRICOS EM ACETATO DE CELULOSE E SUA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS*. Dissertação de Mestrado, in *Departamento de Química*. 2011, Universidade Estadual do Centro Oeste: Guarapuava-PR.

- 
22. PILONETTO, A.; Óxido misto como suporte catalítico para o processo like-fenton na degradação de corantes reativos. Dissertação de Mestrado, in *Departamento de Química*. 2010, Universidade Estadual do Centro Oeste: Guarapuava-PR.
  23. PÉREZ, M., et al., *Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents*. Water Research, 2002. 36(11): p. 2703-2710.
  24. RAMIREZ, J.H; MALDONADO-HÓDAR, F.J; et al. Azo-Dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 75, 312-323.
  25. HUANG, C.Y.; Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxide. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 346, 140-148.
  26. HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M.A.; MADEIRA, L.M.; Heterogeneous photo-fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 98, 10-26.
  27. FENG, J. Hu; X. Yue, P.L.; Discoloration and mineralization of orange II using different heterogeneous catalysts containing Fe: a comparative study. *Environmental Science Technol.*, 2004, 38, 5773-5778.
  28. STEIN, L.J., *Obtenção de Magnetita ultrafina via síntese por combustão em solução*, in *Engenharia Química 2011*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS: Porto Alegre, RS.
  29. SUN, C.; Lee, J. S. H.; Zhang, M., “*Magnetic nanoparticles in MR Imaging and Drug Delivery*”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2008. 60: p. 1252-1265;
  30. SCHWERTMANN, U.; Cornell, R. M., “*Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*”, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, pág. 1;
  31. GUPIN, S. P., “*Magnetic Nanoparticles*”, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, pág 14;
  32. CORNELL, R. M., Schwertmann, U., “*The Iron Oxides*”, Wiley-VCH, Second Completely revised and Extended Edition, Weinheim, 2003, pág. 2;

- 
33. BEHRENS P.; Baeuerlein, E., "*Handbook of Biomineralization: Biomimetic and Bioinspired Chemistry*", Wiley-VCH, Weinheim, 2007, pág. 160;
34. PIMENTA, A.R.L.; Nanopartículas Magnéticas para a medicina. Dissertação de mestrado. Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade de Lisboa, 2010.
35. Jeng, H-T; Guo, g. Y., "*First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*", Physical review B., 2002. 65: 094429 (9pp);
36. CABRERA, L., et al., *Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization*. Electrochimica Acta, 2008. 53(8): p. 3436-3441
37. SILVERSTEIN, R.M.B., C.G; MORRILL, T.C. , *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 1994: Editora Guanabara Koogan.
38. MAITY, D., et al., *Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. 321(9): p. 1256-1259.
39. SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S.N. A comparative study of oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. Wat. Res, v.35, n.9, p.2129-2136, 2001 apud WALLING, C. ; KATO, S. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent : the effect of copper ion. Journal of the American Chemical Society, v.93, p.4275-4281, 1971.
40. XU, Y; AXE, L.. (2005). *Synthesis and characterization of iron oxide-coated silica and its effect on metal adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 282, p. 11-19.
41. ROONASI, P. and A. Holmgren, *A Fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) study of oleate adsorbed on magnetite nano-particle surface*. Applied Surface Science, 2009. 255(11): p. 5891-5895.
42. SCHAFFER, J. P., Saxena, A.; Antolovich, S. D; Sanders, T. H.; Warner, S. B., "*The Science and Design of Engineering Materials*", McGraw-Hill, 2ªEd., 1999;

- 
43. Jeng, H-T; Guo, g. Y., "First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite  $Fe_3O_4$ ", Physical review B., 2002.
44. XIE, Y.; CHEN, F.; HE, J.; ZHAO, J.; WANG, H. Photoassisted degradation of dyes in the presence of  $Fe^{3+}$  and  $H_2O_2$  under visible irradiation. Journal of photochemistry and photobiology, v.136, n.3, p.235-240, 2000.
45. FONIN, M.; Pentcheva, R.; Rüdiger, U.; Güntherodt, G., "Magnetite: a search for the half-metallic state", Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. 19: p.1-12.
46. MARMITT, S., L.V. Pirotta, and S. Stülp, *Aplicação de fotólise direta e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios*. Química Nova, 2010. 33: p. 384-388.
47. CARNEIRO, L.M., *Utilização de Processos Oxidativos Avançados na Degradação de Indústria de Tintas*, in *Engenharia Química*. 2008, Universidade de São Paulo: Lorena-SP.
48. IGNACHEWSKI, F., et al., *Degradação de corantes reativos por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com  $Fe^{3+}$* . Química Nova, 2010. 33: p. 1640-1645.
49. M. YAMAURA, A.S.H., H.T.Y. Oda e L.C.B. Stopa. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA. in 18° CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2008. Porto de Galinhas, PE, Brasil.
50. FERREIRA, R.V., Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas com Núcleo Magnético de Magnetita, in Química. 2009, Universidade E de Síntese E: Belo Horizonte, MG.