

UFMG/ICEx/DQ. 821<sup>a</sup>

D. 473<sup>a</sup>

**Fabrício Vieira de Andrade**

**“PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE UM  
MATERIAL CATALISADOR PARA OS PROCESSOS FENTON  
HETEROGÊNEO E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA”**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química - Química Inorgânica.

BELO HORIZONTE-MG-BRASIL

2010

Andrade, Fabrício Vieira de

A553p      Preparação, caracterização e aplicação de um  
2010      material catalisador para os processos fenton  
D      heterogêneo e fotocatalise heterogênea./ Fabrício  
Vieira de Andrade. 2010.

xii; 67 f. : il.

Orientador: Geraldo Magela de Lima.

Co-Orientador: Rodinei Augusti.

Mestrado (Dissertação) - Universidade Federal de  
Minas Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia p.60-67

1.Química inorgânica - Teses 2.Hematita - Teses  
3.Fenton heterogêneo - Teses 4.Fotocatalise  
heterogênea - Teses I.De Lima, Geraldo Magela,  
Orientador II.Augusti, Rodinei, Co-Orientador  
III.Título

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3499-5732  
FAX: 031 - 3499-5700  
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br




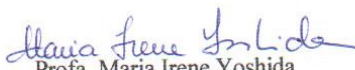
**"Preparação, Caracterização e Aplicação de um Material Catalisador para os  
Processos Fenton Heterogêneo e Fotocatálise Heterogênea"**

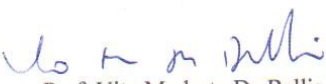
**Fabício Vieira de Andrade**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Geraldo Magela de Lima - Orientador  
UFMG

  
Prof. Rodinei Augusti - Co-Orientador  
UFMG

  
Profa. Maria Irene Yoshida  
UFMG

  
Prof. Vito Modesto De Bellis  
UFMG

Belo Horizonte, 15 de junho de 2010.

*Aos meus pais, Antônio Vieira de  
Andrade (in memoriam) e Neuza Vieira  
de Andrade, e ao meu primo e padrinho  
Marcelo Vieira Rodrigues*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida;

A meus pais (*Antônio Vieira de Andrade (in memorian)* e *Neuza Vieira de Andrade*) por tudo que fizeram por mim, sem eles não teria conseguido;

A todos os familiares que acreditaram e de alguma forma ajudaram, de modo especial a meu primo e padrinho Marcelo;

Ao professor Geraldo Magela de Lima pela orientação;

Ao professor Rodinei Augusti pela co-orientação relevante na realização desse trabalho;

Ao professor Ary Correa Junior e ao seu aluno de pós-doutorado Leonardo, pela ajuda com os testes com células *vero*;

Ao pessoal do CDTN, de modo especial a José Domingos Ardison, Daniel Andrada e Walter de Brito, pelas análises de Mossbauer, BET e difração de raios-X respectivamente;

Ao pessoal do laboratório 141 do professor Rochel Montero Lago, em especial a Carla Maria pelas análises de COT extremamente relevantes para esse trabalho;

Aos amigos do laboratório 291, Rogério Oliveira, Márcio Guimarães, Wellerson Fonseca, Fabiane Assis, Guilherme Oliveira, Camila Aguiar, Fabiana Lima;

Aos amigos do laboratório 290, Jeferson, Angel, Isolda, Karina, Débora, Rafael, Josane e Gabrieli;

Aos amigos do laboratório 173, Joel e Aline;

Aos funcionários do departamento de química, de modo especial á Paulete, Lílian e Kátia secretárias da pós-graduação, pela atenção, ao pessoal da oficina do vidro, oficina mecânica, eletrônica e almoxarifado, pela amizade dentro e fora do departamento.

Aos amigos fora do departamento que acompanharam toda trajetória e torceram e estiveram comigo, de modo especial a Rockmil Ribeiro Mendes.

“Os fins justificam os meios”

Nicolau Maquiavel

## Resumo

No presente trabalho desenvolveu-se um sistema catalítico através da impregnação de íons Fe(III) no conhecido concreto celular autoclavado. Após caracterização por difração de raios-X (DRX), espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , termogravimetria (TG), medidas de área superficial (BET), espectrofotometria de absorção atômica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de densidade, estudou-se a atividade catalítica dos sistemas obtidos. Para tanto empregou-se o processo Fenton ou fotocatalise heterogênea na degradação de corantes utilizados em processos industriais. Por ser menos denso que a água o material desenvolvido tem a interessante propriedade flutuar na superfície de efluente ou de águas residuais a serem tratados. Isto permite que após o processo de degradação ele seja facilmente removido. A isso se soma o fato de que o suporte já possui hematita impregnada, oriunda dos materiais que constituem o concreto celular autoclavado. Esse óxido de ferro (III) possui um “gap” energético baixo, permitindo assim que a fotocatalise seja ativada por de energia solar.

O sistema preparado foi aplicado em dois diferentes processos, Fenton e fotocatalise heterogênea, visando a degradação do Índigo Carmim, corante utilizado na indústria têxtil.

O processo foi acompanhado por espectroscopia de ultravioleta na região do visível e os produtos da degradação foram identificados por espectrometria de massas com ionização eletrospray (ESI-MS/MS). A verificação do grau de mineralização de ambos os processos foi feita através de medidas de Carbono Orgânico Total (COT).

A toxicidade dos produtos de degradação para ambos os processos foi testada em células *veron* (célula de rim de macaco), que é um teste padrão para toxicidade em mamíferos, e com artemia salina, que é um marcador ambiental muito importante.

## ABSTRAT

In this work it was prepared a catalytic system using Fe(III) ions supported on an autoclaved cellular concrete. After characterization by X-ray powder diffraction (DRX),  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectroscopy, Thermogravimetric analysis (TG), Surface Area Measurements (BET), Atomic Absorption Spectrometry, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Density Measurements, a catalytic investigation was performed. This study has been focused on the degradation, by Fenton or heterogeneous Photocatalysis, of dyes employed in industrial process. Since the catalytic system is less dense than water it remains on the surface of effluents or wastewaters. Hence it can be easily removed after finishing the treatment process. The concrete possess traces of hematite in its structure, which originates from its components. The gap of energy of this material is low enough to allow the activation of the photocatalytic process by solar energy.

The prepared system was employed in the degradation, by Fenton and heterogeneous Photocatalysis, of Indigo Carmine used in textile industry. The process was monitored by ultraviolet spectroscopy in the visible region and the generated products were identified by mass spectrometry ionization eletronspray (ESI-MS/MS). The degree of mineralization of the dye in both processes was monitored by analysis of Total Organic Carbon (TOC).

The toxicity of generated products, for both processes, were tested in cells Verona (monkey kidney cell), which is a standard test for toxicity in mammals, and brine shrimp, which is a very important environmental probe.



## SUMÁRIO

|                                                                       |            |
|-----------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>RESUMO</b>                                                         | <b>VI</b>  |
| <b>ABSTRACT</b>                                                       | <b>VII</b> |
| <b>LISTA DE FIGURAS</b>                                               | <b>X</b>   |
| <b>LISTA DE TABELAS</b>                                               | <b>XII</b> |
| <br>                                                                  |            |
| <b>INTRODUÇÃO</b>                                                     | <b>1</b>   |
| 1.1 Poluição das águas uma visão geral                                | 2          |
| 1.2 Contaminação por corantes e os principais processos de tratamento | 6          |
| 1.3 Processos Oxidativos Avançados                                    | 12         |
| 1.3.1 Peróxido de Hidrogênio                                          | 14         |
| 1.3.2 Processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV                      | 15         |
| 1.3.3 Ozonização                                                      | 16         |
| 1.3.4 Fotocatálise Heterogênea                                        | 17         |
| 1.3.5 Reagente de Fenton                                              | 19         |
| 1.4 Materiais utilizados em POA's                                     | 21         |
| 1.5 Concreto Celular Autoclavado                                      | 22         |
| 1.6 Objetivos                                                         | 23         |
| 1.7 Relevância do Trabalho                                            | 24         |
| <br>                                                                  |            |
| <b>PARTE EXPERIMENTAL</b>                                             | <b>25</b>  |
| <br>                                                                  |            |
| 2.1 Reagentes                                                         | 26         |
| 2.2 Preparação do sistema catalítico                                  | 26         |
| 2.3 Equipamentos                                                      | 26         |
| 2.4 Testes catalíticos/fotocatalíticos                                | 30         |

|                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.5 Testes de Eco-toxicidade -----                           | 31        |
| <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO -----</b>                          | <b>33</b> |
| 3.1. Caracterização do material catalisador-----             | 34        |
| 3.1.1. Difração de RaiosX-----                               | 34        |
| 3.1.2. Espectroscopia Mossbauer-----                         | 36        |
| 3.1.3. Espectrofotometria de Absorção Atômica-----           | 39        |
| 3.1.4. Microscopia Eletrônica de Verredura-----              | 38        |
| 3.1.5. Medidas de Área Superficial (BET)-----                | 43        |
| 3.1.6. Termogravimetria-----                                 | 46        |
| 3.1.7. Medidas de Densidade-----                             | 47        |
| 3.2. Aplicação do material catalisador-----                  | 48        |
| 3.2.1. Degradação do Índigo Carmim-----                      | 48        |
| 3.2.2. Ultravioleta visível-----                             | 48        |
| 3.2.3. Espectrometria de Massas-----                         | 49        |
| 3.2.4. Carbono Orgânico Total (COT)-----                     | 52        |
| 3.3. Testes de Toxicidade-----                               | 54        |
| 3.3.1. Teste de Toxicidade frente á célula <i>vero</i> ----- | 54        |
| 3.3.2. Teste de Toxicidade frente á artêmia salina-----      | 56        |
| <b>CONCLUSÃO -----</b>                                       | <b>58</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----</b>                      | <b>60</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 1.1. Estrutura da Crisoidina -----                                                                                                                     | 6.  |
| Figura 1.2. Estrutura do Vermelho Congo -----                                                                                                                 | 7.  |
| Figura 1.3. Estrutura do corante Índigo Carmim -----                                                                                                          | 8.  |
| Figura 1.4. Processos de formação de radicais hidroxila -----                                                                                                 | 13. |
| Figura 1.5. Representação esquemática de uma partícula de um<br>semicondutor -----                                                                            | 17. |
| Figura 2.1. Esquema do reator UV -----                                                                                                                        | 27. |
| Figura 2.2. Foto do microscópio eletrônico de varredura -----                                                                                                 | 29. |
| Figura 3.1. Difratoograma do concreto celular autoclavado -----                                                                                               | 34. |
| Figura 3.2. Difratoograma do concreto celular autoclavado após<br>impregnação e tratamento térmico -----                                                      | 35. |
| Figura 3.3. Espectros Mössbauer de <sup>57</sup> Fe obtidos para o concreto<br>celular autoclavado antes e após impregnação e tratamento<br>térmico-----      | 37. |
| Figura 3.4. Distribuição das fases de ferro para o concreto celular<br>autoclavado antes (CCA) e após a impregnação e tratamento<br>térmico (CCAI) -----      | 38. |
| Figura 3.5. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de<br>Varredura para o concreto celular autoclavado antes da<br>impregnação e tratamento térmico ----- | 41. |

Figura 3.6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o concreto celular autoclavado após impregnação e tratamento térmico -----41.

Figura 3.7. Isoterma de adsorção para o concreto celular autoclavado antes da impregnação e tratamento térmico -----44.

Figura 3.8. Isoterma para o concreto celular autoclavado após impregnação e tratamento térmico -----45.

Figura 3.9. Diagrama termogravimétrico para o concreto celular autoclavado -----46.

Figura 3.10. Espectro de absorção na região do UV/Vis para o IC - 48.

Figura 3.11. Espectro de massas: (a) Índigo Carmim e (b) produtos de degradação do índigo carmim -----49.

Figura 3.12. Proposta de mecanismo para a degradação do Índigo Carmim -----50.

Figura 3.13. Gráfico de absorção do formazan em função da concentração do corante antes e após a sua degradação via fotocatalise e Fenton -----55.

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1. Parâmetros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  para o concreto celular autoclavado antes e após a impregnação e tratamento térmico --36.
- Tabela 3.2. % em massa de ferro presente nas amostras do material antes e após impregnação e das soluções resultantes da degradação -----39.
- Tabela 3.3. Área superficial BET para o sistema estudado -----43.
- Tabela 3.4. % de mineralização do corante após ser tratado pelos processos Fenton e fotocatalise heterogênea -----52.

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

## 1.1-Poluição das águas uma visão geral

Por mais primitiva que possa ser uma comunidade, ela necessita de água para suas necessidades básicas (higiênicas, alimentação, etc.). Existem vários ecossistemas comprometidos devido à escassez de água, e são vários os casos de países que disputam água por dispor da mesma fonte. Há autores que defendem a ideia de que, em 20 anos aproximadamente, ocorrerá uma crise semelhante à crise que ocorreu em 1973 por causa do petróleo, em função da escassez de água [1].

As atividades humanas geram alterações no meio-ambiente ocasionando novos equilíbrios diferentes dos que existiam anteriormente. O resultado desses desequilíbrios, que são resultantes das atividades humanas, é a poluição ou contaminação do meio-ambiente [2].

A poluição costuma ser definida, do ponto de vista ecológico, como qualquer alteração da composição e das características do meio que cause perturbações nos ecossistemas. Essa definição, entretanto, além de prejudicar o significado etimológico da palavra poluir (do latim *poluere*, que quer dizer sujar) não atende também a objetivos práticos ligados ao controle da qualidade ambiental [3].

Portanto, de acordo com essa definição, a enxurrada que cai em um rio durante a chuva, por exemplo, representa poluição para aquele rio, pois está alterando sua composição temporariamente [3].

Didaticamente, vários autores definem poluição como qualquer alteração físico-química ou biológica que perturbe ou desequilibre um ecossistema. O agente causador dessas alterações é denominado poluente [2]. A poluição, portanto, é a alteração de alguma qualidade ambiental para a qual a população exposta é incapaz de neutralizar os efeitos negativos, sendo que algum tipo de risco é identificado [1].

O aumento das atividades industriais tem gerado preocupação quanto ao futuro e a preservação do meio ambiente, pois ao longo das últimas décadas a atividade industrial tem gerado cada vez mais rejeitos (sólidos, líquidos e gasosos) prejudiciais ao meio-ambiente [4].

Atualmente são conhecidos aproximadamente 8 milhões de compostos químicos [5]. Entretanto apenas uma pequena parcela deles é caracterizado quanto a seus aspectos toxicológicos, pois esta avaliação requer mais investimento e pesquisa na área; isso justifica o pequeno número de substâncias que são registradas como poluente e têm suas emissões controladas por alguma legislação [6].

O quadro abaixo relaciona as categorias gerais dos poluentes [7]:

| <b>CLASSES DE POLUENTES DA<br/>ÁGUA</b> | <b>EXEMPLOS</b>                                                                                  |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Lixo que desoxigena a água              | Materiais vegetais e animais                                                                     |
| Agentes infecciosos                     | Bactérias e vírus                                                                                |
| Nutrientes vegetais                     | Fertilizantes como nitratos e fosfatos                                                           |
| Compostos químicos orgânicos            | Pesticidas e detergentes                                                                         |
| Outros produtos químicos                | Ácidos de mineração e ferro de siderúrgicas                                                      |
| Sedimentos de erosão                    | Areia e lama no leito do rio, que pode destruir organismos que vivem na interface sólido-líquido |
| Substâncias radioativas                 | Lixo da mineração e processamento de materiais radioativos; material radioativo usado            |
| Calor oriundo da indústria              | Água para refrigeração industrial                                                                |

Fonte: KLEIN, 2001.

A resolução nº.357 do CONAMA, de 17 de março de 2005, estabelece certas condições padrões de lançamento de efluentes nos corpos aquáticos [8,9]. De acordo com a convenção de Estocolmo [9], sobre POPS (Poluentes Orgânicos Persistentes), foram considerados inicialmente doze substâncias químicas perigosas para serem banidas. São elas: as dioxinas, furanos, policloreto de bisfenila (PCBs); DDT, clordano, heptacloro, hexaclorobenzeno (HCB), toxafeno, aldrin, dieldrin, endrin e mirex.



O quadro abaixo resume as principais fontes de poluição [10]:

| FONTES                 |                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Poluição Natural       | Poluição não associada à atividade humana.                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Chuvas e escoamento superficial</li> <li>- Salinização</li> <li>- Decomposição de vegetais e animais mortos</li> </ul>                                                                                                                                                                                       |
| Poluição Industrial    | Constitui-se de resíduos dos processamentos industriais, em geral.  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Fábrica de papel e celulose</li> <li>- Usinas de açúcar e destilarias de álcool</li> <li>- Refinarias de petróleo</li> <li>- Indústrias siderúrgicas e metalúrgicas</li> <li>- Indústrias têxteis</li> <li>- Frigoríficos abatedouros</li> <li>- Curtumes</li> <li>- Laticínios</li> <li>- Outras</li> </ul> |
| Poluição Urbana        | Resíduos líquidos e sólidos                                         | - Esgotos domésticos líquidos ou sólidos lançados diretamente ou indiretamente nos cursos de água                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Poluição agro-pastoril | Poluição decorrente de atividades ligadas à agricultura e pecuária. | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Praguicidas</li> <li>- Fertilizantes</li> <li>- Excrementos de animais</li> <li>- Erosão</li> </ul>                                                                                                                                                                                                          |
| Poluição por mineração | Poluição relativa às atividades de mineração                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Disposição de materiais inertes que sobram</li> <li>- Presença de elementos tóxicos</li> </ul>                                                                                                                                                                                                               |
| Poluição acidental     | Poluição proveniente de acidentes                                   | - Decorrente de derramamento de materiais (na linha de produção ou transporte)                                                                                                                                                                                                                                                                        |

Fonte: COMPANHIA...-CETESB, 1988a.

Dentre os vários tipos de contaminantes ou poluentes que podem ser encontrados na água destaca-se a contaminação por matéria orgânica, principalmente a poluição proveniente de tinturarias (corantes).

A poluição por resíduos orgânicos pode vir, também de várias outras fontes, podendo-se citar: esgotos domésticos, laticínios, frigoríficos, destilarias, usinas de açúcar, dentre outros [2].

Por mais estranho que possa parecer, a degradação dos mananciais agravou-se muito com o advento das construções das redes de efluentes sanitários, aportando grandes quantidades de matéria orgânica nos rios [1]. Tal fato foi observado após a “reforma sanitária” iniciada na Inglaterra, em 1847, que introduziu o uso da descarga hidráulica nos vasos sanitários, ligando-os aos sistemas de efluentes e, conseqüentemente, fazendo descargas diretamente nos rios [1].

## 1.2-Contaminação por corantes e os principais processos de tratamento

O setor têxtil tem papel fundamental na economia dos países desenvolvidos e também de países emergentes [4]. Este setor consome 15% de toda água destinada à indústria brasileira [11]; vale destacar que as etapas que mais consomem água são lavagem e tingimento. O efluente líquido gerado no processo de tingimento compreende uma grande carga de matéria orgânica que é proveniente de aditivos e dos próprios corantes. Vale ressaltar que esses efluentes são extremamente coloridos podendo trazer sérios riscos ao meio ambiente [4]. Existem aproximadamente 10.000 corantes disponíveis no mercado utilizados no tingimento e estampagem de artigos têxteis. Segundo a ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry), que avaliou cerca de 4.000 deles, aproximadamente 90% dos corantes avaliados não são tóxicos, cerca de 1% deles foram classificados como tóxicos e 9% podem ou não apresentar toxicidade, dependendo das condições e situações [4].

Existem vários grupos ou classes de corantes, podendo-se citar: corantes básicos, corantes ácidos, corantes diretos ou substantivos, corantes ao enxofre, corantes de cuba, corantes dispersos e corantes azóicos [4].

Dentre os citados acima, um grupo ou classe de corante muito conhecida são os corantes chamados de azóicos. Estes corantes são muito utilizados, principalmente em países em desenvolvimento [4]. Os corantes que pertencem a essa classe têm em comum o grupo  $-N=N-$ , chamado de “azo” [4,12]. O primeiro corante azóico a ser comercializado foi a “crisoidina” (Fig.1.1), que é vendida desde 1875 [13].

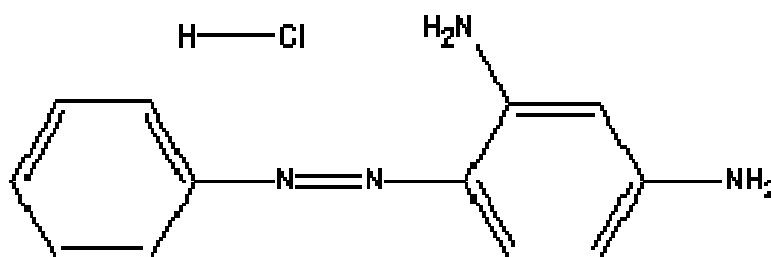


Fig.1.1- Estrutura da Crisoidina

Vale ressaltar que os corantes azóicos, podem ser gerados no próprio tecido, sendo que o primeiro corante direto foi o “vermelho congo” (Fig.1.2). Nesse processo o sal de diazônio do corante precisa reagir com uma outra molécula (agente redutor) para formar o corante azóico (equação 1) [12].

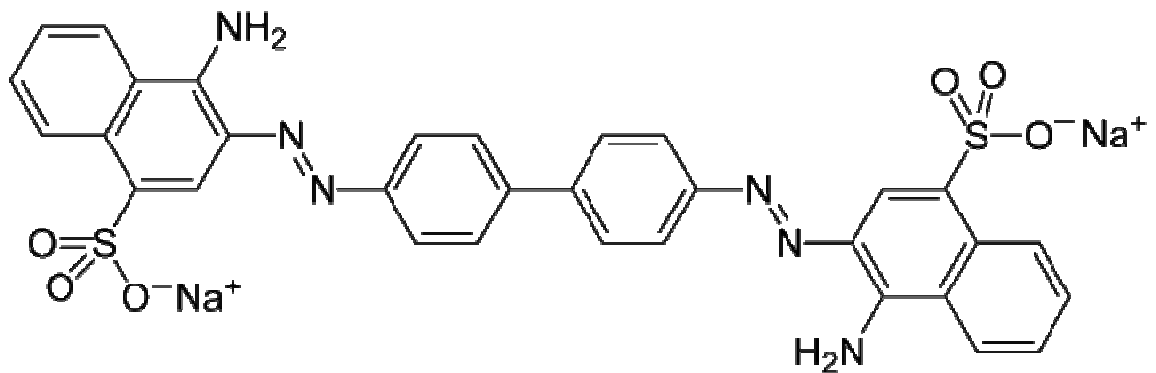
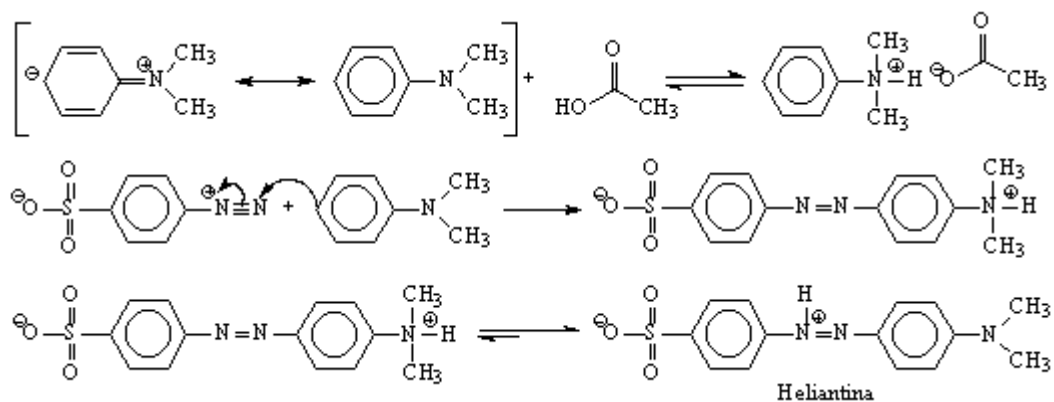


Fig.1.2- Estrutura do Vermelho Congo



Equação1- Reação de formação um azo-corante

Outra classe ainda não citada é a dos corantes conhecidos como indigóides. Um dos corantes pertencente a essa classe é o Índigo Carmim (Fig. 1.3).

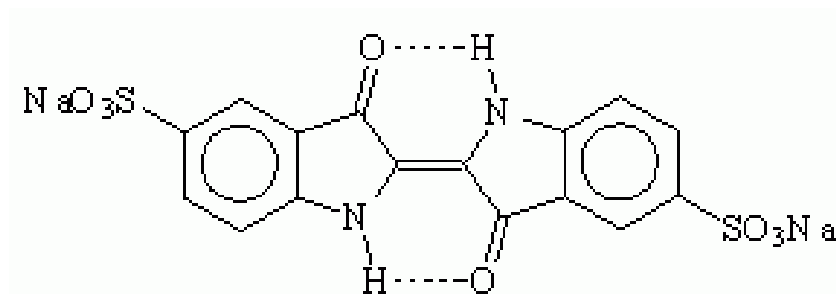


Fig.1.3- Estrutura do corante Índigo Carmim

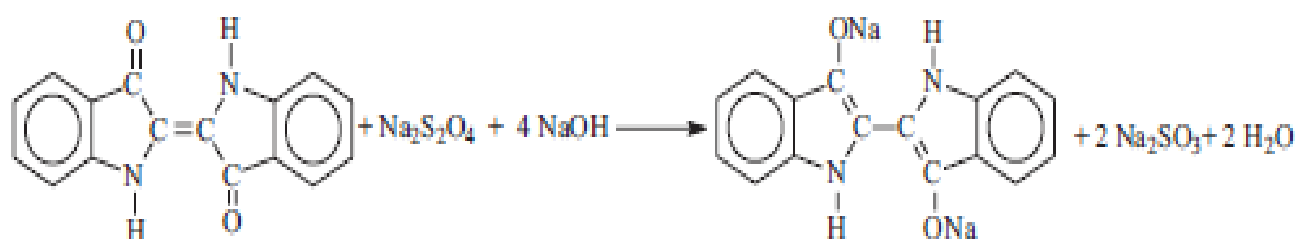
Devido à preocupação cada vez maior com a questão ambiental, a legislação tem se tornado cada vez mais rígida. Por esse motivo, a tendência é que o efluente seja tratado antes de ser descartado, evitando assim graves problemas ecológicos e toxicológicos [14,15].

A eliminação de corantes dos efluentes não é uma tarefa fácil pois, na maioria das vezes, estas são substâncias extremamente estáveis e de difícil degradação [16,17]. A forte coloração do efluente têxtil é a característica mais marcante deste e está associada aos corantes empregados no tingimento. Apesar desta coloração bem notória, a concentração no efluente é baixa [18], mas, apesar disso, afeta a estética, a transparência e a solubilização de gases nas águas de lagos, rios e outros corpos aquáticos [14], causando danos à flora e à fauna [19]. A remoção da coloração é de extrema importância pois, além de melhorar o aspecto estético do efluente, possibilita ou facilita a realização de fotossíntese por parte dos seres fotossintetizantes que fazem parte deste ecossistema. Ressalta-se, ainda, que vários corantes utilizados na indústria têxtil representam sérios riscos, já que estes, além de promoverem a coloração dos corpos d'água, muitas vezes são carcinogênicos e mutagênicos [20].

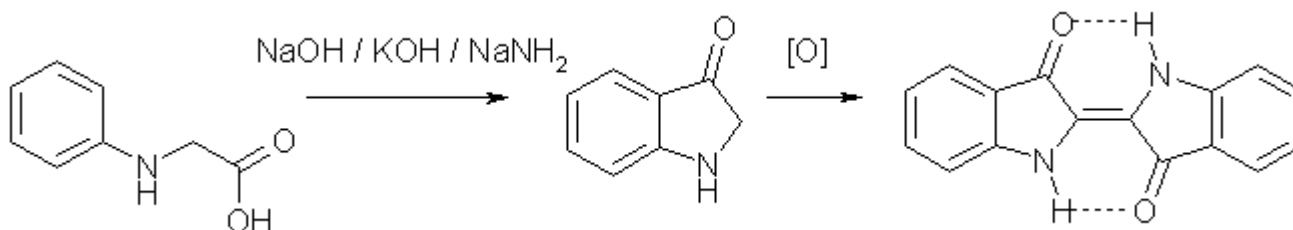
O corante Índigo Carmim é utilizado no tingimento de fios de algodão empregados na fabricação do tecido conhecido como jeans [21]. É uma substância azul, insolúvel em água. Antes da introdução do índigo sintético comercial [23], tal corante era extraído de plantas [22]. A característica química marcante deste composto é a presença do grupo cetônico (C=O), que é insolúvel em água mas,

quando se encontra na forma reduzida (C-OH), torna-se solúvel e o corante passa a ter afinidade química pela fibra celulósica [23,24].

Na indústria têxtil, o Índigo Carmim (azul) é reduzido à forma leucoíndigo (verde) pelo ditonito de sódio em solução alcalina (equação 2), para se tornar solúvel em meio aquoso. A forma leuco, por sua vez, é fixada na fibra pela reoxidação com o ar [25], regenerando a forma original do corante (azul) sobre a fibra (equação 3).



Equação 2- Reação de redução do Índigo Carmim à forma leucoíndigo



Equação 3- Reação de formação do Índigo Carmim no tecido

Cerca de 5 a 20% do corante é perdido no processo de tingimento. Se essa perda for descartada diretamente no meio ambiente, poderá gerar sérios problemas nos processos biológicos aquáticos fundamentais [26].

As principais técnicas de descoloração de rejeitos envolvem processos de adsorção, floculação, degradação química, fotoquímica, biodegradação, etc [27].

Os corantes têxteis são produzidos para resistir à exposição à luz, sabão, água, suor ou agentes oxidantes. Esta alta estabilidade dos corantes os tornam menos susceptíveis à biodegradação que, indiscutivelmente, é o processo mais barato de degradação [14].

O tratamento biológico é o mais usado na indústria têxtil. Este método baseia-se na degradação do corante pela ação enzimática de microorganismos, através de processos bioquímicos [3]. A utilização de métodos biológicos combinados com métodos químicos no tratamento do efluente têxtil tem mostrado grande eficiência [28].

O tratamento de efluentes têxteis contendo especificamente o corante índigo Carmim, foi realizado pelo fungo *Ligninolytic basidiomyceti* e resultou em uma significativa redução da coloração e da toxicidade do efluente [29].

A técnica fotoquímica, empregando a radiação UV, não se mostrou eficiente na degradação do Índigo Carmim. Também, o efeito isolado do peróxido de hidrogênio para o tratamento deste corante se mostrou desprezível. Todavia, um tratamento utilizando UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinados foi capaz de decompor o Índigo Carmim [30]. Pulsos de laser também apresentaram a capacidade de remover o corante Índigo Carmim de águas residuais [31].

Poucos estudos têm sido realizados na aplicação de métodos baseados em processos eletroquímicos [32]. Estudos realizados, utilizando eletrodo recoberto por filme de diamante dopado com boro, mostraram a grande eficiência deste material na degradação dos corantes sandocril (amarelo, azul, verde e vermelho) e sandolam (alaranjado). Uma possível fragmentação e um rearranjo das moléculas foram propostos como um resultado do tratamento eletroquímico [33].

Normalmente, apesar de efetivas, as técnicas de adsorção são mais lentas, não-econômicas e aplicáveis somente em pequena escala. Contudo, apesar de a osmose reversa e a nanofiltração serem empregadas em grandes volumes de

efluentes de modo rápido e eficiente, tais técnicas apresentam alto custo e a limpeza das membranas é problemática [34].

A oxidação através de oxidantes clorados pode formar produtos tóxicos ou não-biodegradáveis. O uso do ozônio como oxidante pode se mostrar eficiente, uma vez que este age rapidamente nos centros nucleofílicos do corante, destruindo a estrutura de ressonância que é responsável pela cor, porém este apresenta alto custo [35].

Os processos oxidativos avançados (POA's), baseados na geração de radicais  $\text{OH}\bullet$ , que têm um grande poder de oxidação, podem promover a degradação de corantes em poucos minutos, sendo, potencialmente, um método interessante de se estudar [36].



### 1.3- Processos Oxidativos Avançados

De todos os métodos de tratamento de água e efluentes para retirada de compostos orgânicos, a oxidação por agentes químicos é o que talvez dê o melhor fim para o poluente orgânico. Métodos baseados na degradação química podem proporcionar a completa mineralização da matéria orgânica, diferente daqueles em que apenas uma separação de fases é realizada com o consequente problema de disposição final [37].

Observa-se com frequência que contaminantes incapazes de serem tratados biologicamente se caracterizam pela alta estabilidade química e/ou pela forte dificuldade de serem completamente mineralizados. Nesses casos, é necessário adotar sistemas reativos mais eficientes que aqueles adotados em processos de purificação convencional [38].

A utilização de poderosos oxidantes, como por exemplo ozônio ( $O_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), está sendo gradualmente incorporada nas estações de tratamento de efluentes e também é assunto de pesquisa por grupos em todo o mundo. Toda essa importância e atenção, é devido à promissora eficiência de tais técnicas para tratamento de água e efluentes. Além destes, processos que utilizam a combinação com outros reagentes também estão sendo estudados. Tais tratamentos tem sido chamados de processos oxidativos avançados (POA's) [4].

Existem processos que são conhecidos há mais de um século; no entanto sua utilização no tratamento de efluentes só foi ganhar destaque na década de 90 [4].

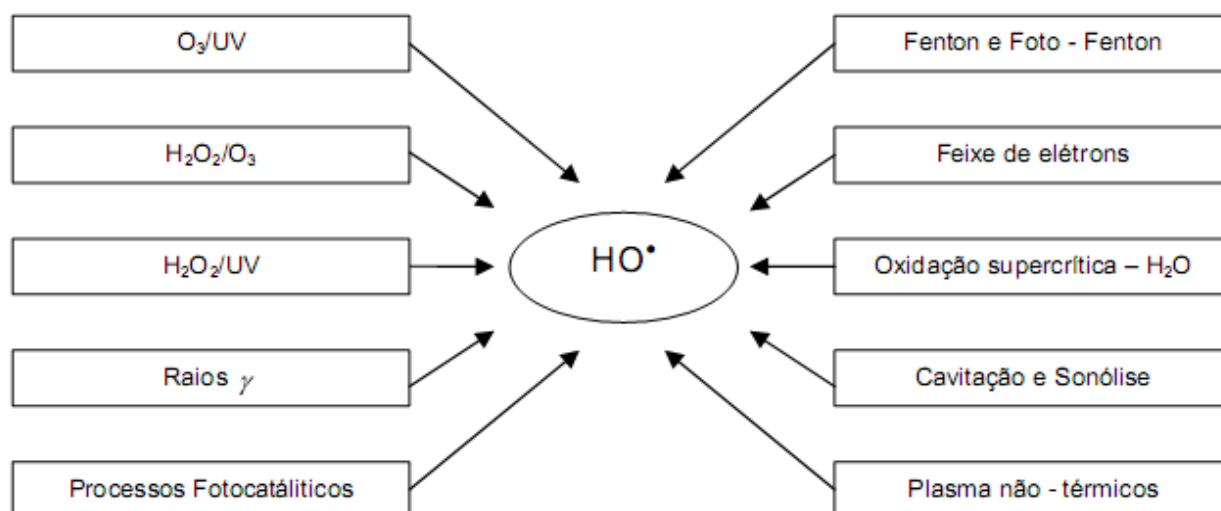
Na maioria dos casos, os POAs usam a combinação de oxidantes fortes ( $O_3$  e  $H_2O_2$ ), catalisadores (íons de metais de transição ou fotocatalisadores) e irradiação (ultravioleta-UV), ultra-som (US) ou feixe de elétrons [39].

Os processos de oxidação avançada são baseados na geração de radicais altamente oxidantes, como por exemplo os radicais hidroxila ( $HO\bullet$ ). Embora existam controvérsias quanto ao fato de ser o radical hidroxila a única espécie envolvida nos POA's, na maioria dos casos parece ser este radical a espécie ativa responsável pela destruição dos contaminantes. Esses radicais reagem rapidamente e de forma não seletiva com diferentes compostos orgânicos, inclusive corantes e pesticidas, sendo

possível até mesmo a total mineralização, transformando a matéria orgânica em  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e outros compostos inorgânicos [40]. Uma das grandes vantagens desses processos é que eles têm elevadas constantes de velocidade, normalmente da ordem de  $10^6$ - $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [39].

Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em dois grupos: os que envolvem reações homogêneas, utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  e/ou ultravioleta, e aqueles que envolvem reações heterogêneas, utilizando óxidos ou metais foto-ativos [11].

A geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ ) pode ser conduzida de várias maneiras (Fig.1.4). A eficiência de um processo oxidativo avançado está ligada à geração de radicais  $\text{HO}\bullet$ . Porém, por serem extremamente reativos, estes radicais são também bastante instáveis [41].



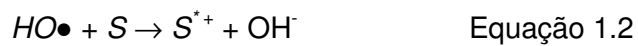
Fonte: Dantas, 2005.

Fig.1.4- Processos de formação de radicais hidroxila

### 1.3.1- Peróxido de Hidrogênio

A utilização da  $H_2O_2$  em aplicações ambientais começou na década de 70 nas estações de tratamento de esgoto municipal. A partir dos anos 80 a utilização para tratamento de efluentes industriais começou a ter importância e, mais recentemente na década de 90, no tratamento de correntes gasosas contaminadas [42].

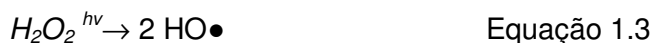
O peróxido de hidrogênio pode se decompor formando radicais hidroxila( $HO\bullet$ ) (Equação 1.1), ou reagir diretamente com o poluente orgânico (S) (Equação 1.2), onde  $S^*$  é o poluente oxidado.



### 1.3.2- Processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Talvez o processo que combina peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta seja um dos processos oxidativos avançados mais antigos, e tem sido usado com êxito na remoção de contaminantes presentes em águas e efluentes industriais. Este processo é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente isso porque a combinação destes dois produz mais radicais hidroxila [43].

O mecanismo mais comumente aceito para a fotólise do peróxido de hidrogênio com luz UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila (HO●) (Equação 1.3) [44].



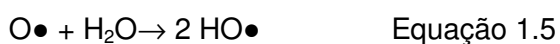
Normalmente a fotólise da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com UV é conduzida na presença de lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão. Geralmente são utilizadas lâmpadas de 254 nm mas, a absorção máxima da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é a 220 nm. Portanto, seria mais correto o uso de lâmpadas de Xe/Hg, mais caras porém que emitem na faixa 210-240 nm.

### 1.3.3- Ozonização

A primeira utilização do ozônio foi no início da década de 70. É um bom agente oxidante devido ao seu elevado potencial de oxidação (2,07v) e também a sua alta instabilidade. A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos. A maior vantagem é que o ozônio pode ser aplicado em estado gasoso e, portanto, não aumenta o volume de água residual e de lodo [45].

Uma das desvantagens da utilização do ozônio é que ele não pode ser armazenado, deve ser produzido do ar seco isento de pó ou do oxigênio puro, comumente por descarga elétrica, no local de sua aplicação, e depois injetado, na água ou no efluente a ser tratado. Isso leva o processo a ter um custo elevado.

O ozônio pode reagir com a matéria orgânica através de dois mecanismos diferentes. No mecanismo direto o ozônio “in situ” reage diretamente com substâncias orgânicas. Este processo envolve um sistema heterogêneo no qual o ozônio está presente na forma gasosa e o poluente na fase líquida [46]. No mecanismo indireto, há formação de radicais hidroxila pela decomposição da substância em meio aquoso [11]. Estas reações estão ilustradas abaixo Eq. (1.4 e 1.5).



A oxidação por ozônio vem sendo proposta como um pré-tratamento para efluentes que contenham compostos recalcitrantes, com a finalidade de aumentar a biodegradabilidade dessas águas residuais [47].

### 1.3.4- Fotocatálise Heterogênea

O fundamento da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semiconductor (normalmente  $\text{TiO}_2$ ) por luz solar ou artificial. Um semiconductor tem a característica de ter bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo que a região entre a banda de valência e a banda de condução é chamada de “bandgap”. Abaixo se encontra uma representação esquemática de uma partícula de um semiconductor (Fig.1.5).

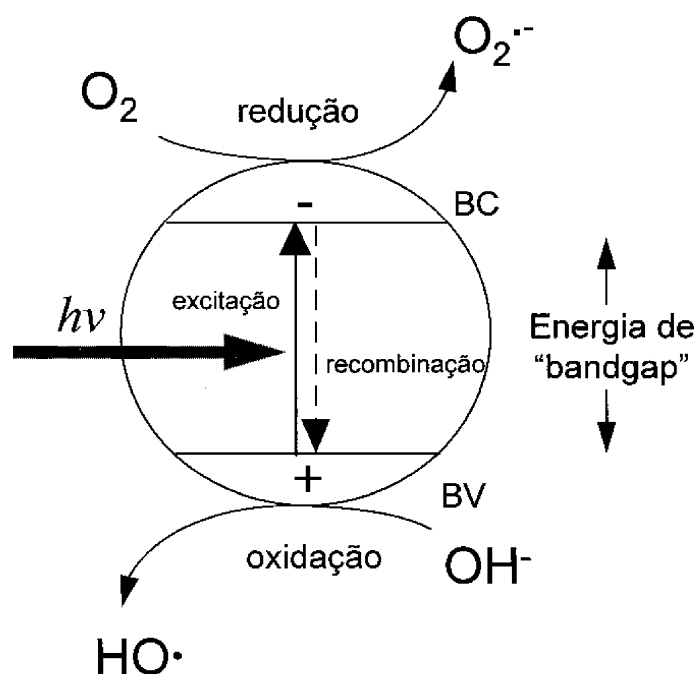
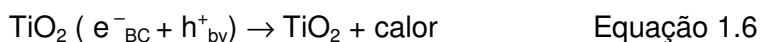


Fig.1.5- Representação esquemática de uma partícula de um semiconductor [48].

A absorção de fótons com energia igual à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução; esse processo faz gerar uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência [49].

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 (Equação 1.6) [43].



Estudos feitos recentemente demonstraram que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas através também de outras espécies radiculares derivadas do oxigênio ( $\text{O}_2\bullet^-$ ,  $\text{HO}_2\bullet$ , dentre outros) formadas pela captura dos elétrons fotogerados [49].

O  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos, principalmente devido a suas características favoráveis como por exemplo: possibilidade de ativação pela luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, baixo custo e ausência de toxicidade. No entanto, outros semicondutores, como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , podem agir como sensibilizadores de processos de oxidação e redução estimulados pela luz [38].

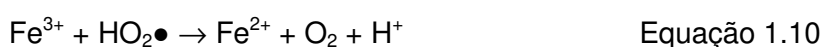
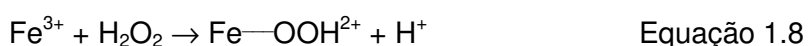
### 1.3.5- Reagente de Fenton

Em 1894 H. J. H. Fenton relatou que íons ferrosos, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico [50]. No entanto, somente a partir da década de 60 do século passado, o processo Fenton vem sendo aplicado como um processo oxidativo avançado para degradação de compostos orgânicos, atualmente o processo Fenton é fonte de pesquisa em vários centros no mundo [4].

Nesse processo, os radicais hidroxila são gerados a partir da decomposição do  $H_2O_2$  catalisada por íons ferro ( $Fe^{2+}$ ) [66], de acordo com a equação 1.7 abaixo:



Os íons  $Fe^{3+}$  também podem reagir com peróxido de hidrogênio em uma reação chamada Fenton-modificada (Equações 1.8 a 1.10), gerando íons  $Fe^{2+}$ , suportando, assim, o processo Fenton [49].



Pelo fato dos íons  $Fe^{3+}$  serem coagulantes, o processo Fenton pode ter função dupla de oxidação e coagulação. Portanto, geralmente o processo Fenton é composto de quatro etapas: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e coagulação/precipitação. Desta forma, compostos são eliminados em dois estágios: oxidação e coagulação [49].

Quando no processo são usados em conjunto reagente Fenton e luz UV-Vis, o processo é chamado de foto-Fenton. Esse processo é capaz de aumentar a eficiência



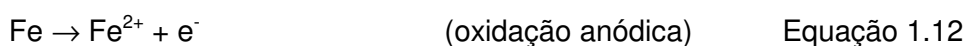
da degradação dos compostos orgânicos pelo fato dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  serem continuamente gerados via foto-redução do  $\text{Fe}^{3+}$  (Equação 1.11) [50].



O processo Fenton tem sido usado com sucesso na degradação de diversos tipos de efluentes, como efluente têxtil [11], surfactantes [51], na oxidação de resíduos de lixiviação de aterro e na degradação de efluentes do setor papelero [43].

A quantidade de peróxido de hidrogênio é importante para se obter uma melhor eficiência de degradação, enquanto que a concentração de ferro é importante no que diz respeito aos aspectos cinéticos da reação [52]. Entre tanto, o excesso de qualquer um deles pode vir a trazer efeitos negativos no processo, tendo em vista que tanto o peróxido de hidrogênio quanto os íons ferro podem capturar os radicais hidroxila [53]. Apesar de vários trabalhos existentes na literatura, não existe um consenso sobre a relação ferro/peróxido de hidrogênio. Normalmente, a razão molar de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  que é considerada ótima fica entre 10 e 40 [54].

Além deste, outro processo que é encontrado na literatura é o eletro-Fenton. Este método se baseia na combinação de um processo eletroquímico com a oxidação pelo processo Fenton. Sua lógica é maximizar os potenciais oxidativos de cada um dos processos, combinando-os de maneira sinérgica. Nesse método não há adição de sais de ferro, a fonte de ferro são placas colocadas dentro do efluente junto ao peróxido de hidrogênio e submetidas a uma corrente elétrica. No decorrer do processo, uma certa quantidade de ferro é continuamente dissolvida no efluente a partir da placa anódica [43]. As equações 1.12 e 1.13 abaixo resumem o processo eletro-Fenton:



#### 1.4- Materiais utilizados em POA's

Como foi dito anteriormente, os processos conhecidos como Processos Oxidativos Avançados (POA's) são baseados na geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}\bullet$ ), os quais são capazes de promover a degradação de moléculas orgânicas encontradas em solução aquosa. Com essa perspectiva, vários materiais são empregados na geração desses radicais em tais processos.

Nos processos Fenton são utilizados óxidos de ferro, íons ferro, ou até mesmo ferro metálico, dependendo do tipo de processo; estes geralmente encontram-se suportados em areia [55], carvão ativado [56], suportes poliméricos [57,67] além de zeólitas [58]. Existem também trabalhos que introduzem outros metais na estrutura dos óxidos de ferro afim de melhorar sua atividade [59].

Em processos fotocatalíticos utiliza-se um semicondutor também suportado em algum material; o semicondutor mais utilizado é o dióxido de titânio devido a peculiaridades como alta estabilidade, baixa toxicidade, e baixa solubilidade em água. Contudo, outros materiais também podem ser usados para o mesmo fim, tais como sulfeto de cádmio, óxido de zinco, trióxido de tungstênio, sulfeto de zinco e óxido de ferro (hematita).

### **1.5- Concreto Celular Autoclavado**

O concreto celular autoclavado é um material utilizado na construção civil; ele é um tipo de tijolo muito poroso e pouco denso muito parecido com pedra pomes, em função de sua porosidade ele é um bom isolante acústico, devido a essas propriedades (ser muito poroso e ser pouco denso em relação á líquidos) este material pode ser um excelente suporte para catalisadores sejam esses óxidos de metais de transição ou até mesmo metais.

**1.6- Objetivos**

- Preparar um material que possa ser utilizado como catalisador no processo Fenton e fotocatalise heterogênea.
- Caracterizar o material preparado através de: difração de RaiosX (DRX), espectroscopia Mössbauer, espectrofotometria de absorção atômica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), medidas de área superficial (BET), termogravimetria (TG) e medidas de densidade.
- Utilizar o material preparado para degradar contaminantes orgânicos que são encontrados em meio aquático.
- Caracterizar os produtos formados após a degradação dos contaminantes através das técnicas: UV-Vis e espectrometria de massas com ionização eletrospray (ESI-MS).
- Avaliar a toxicidade dos produtos formados através de testes biológicos.

### **1.7-Relevância do Trabalho**

O trabalho desenvolvido faz um estudo completo de obtenção, caracterização e aplicação de um novo material catalisador, além de caracterizar os produtos obtidos após a degradação da molécula modelo (corante Índigo Carmim) com este material; por fim avaliar a toxicidade destes produtos de degradação em relação ao produto de partida através de testes biológicos.

O suporte utilizado (concreto autoclavado) para o óxido de ferro (III) tem a interessante propriedade de flutuar em solução, o que facilita sua remoção após o término do processo e, utilização de luz solar em caso de processos fotocatalíticos.

# **Capítulo 2**

## **Parte**

### **Experimental**

## 2.1- Reagentes

- Cloreto de ferro (III) Hexaidratado- Vetec
- Índigo Carmin- Vetec
- Peróxido de hidrogênio- Synth
- Ácido sulfúrico- Synth
- Concreto celular autoclavado- Precon

## 2.2- Preparação do sistema catalítico

Inicialmente, o concreto celular autoclavado (suporte para o catalisador) foi mergulhado em uma solução de cloreto de ferro hexaidratado de concentração  $1 \text{ mol L}^{-1}$  onde o mesmo foi deixado por 24 horas. Depois desta etapa, o material foi levado a uma mufla onde foi tratado termicamente a  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por aproximadamente 1 hora.

## 2.3- Equipamentos

- **Balança analítica:** As medidas de massa foram feitas em uma balança analítica Mettler, modelo AE 163, precisão de 0,0001g.
- **Placa de agitação e aquecimento:** A agitação do sistema catalisador/solução foi feita em uma chapa Corning, modelo PC-420.
- **Mufla:** O tratamento térmico do material (catalisador) foi feito em uma mufla Magnu's, modelo 200 F, com controlador Novus N 480 D.

- **Reator UV:** Os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator UV (figura 2.1) feito de madeira e recoberto com papel alumínio no seu interior; a lâmpada que equipa o reator é de vapor de mercúrio de 30 Watts.

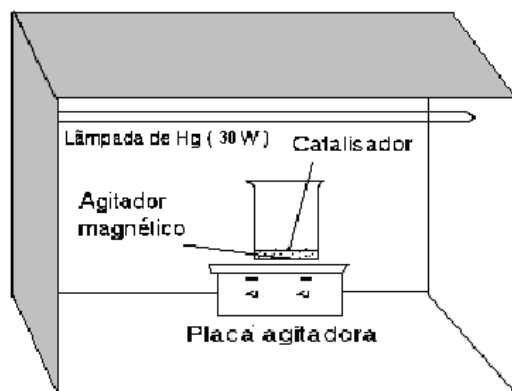


Fig-2.1 Esquema do reator UV

- **Difratômetro de RaiosX:** A difratometria de RaiosX foi realizada pelo método do pó, utilizando-se um difratômetro de raiosX Rigaku, modelo D\MAX ÚLTIMA automático, com goniômetro  $\theta$ - $\theta$  e tubo de raiosX de cobre.

- **Espectrofotometria de absorção atômica:** As medidas de absorção atômica foram feitas em um espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN, modelo AA 240 FS, sendo que as condições de análise foram: comprimento de onda 248,3 nm, fenda 02, tipo de chama gás acetileno. Foi feita uma dosagem de rotina e as amostras sólidas foram abertas com ácido nítrico concentrado.

- **Espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ :** A espectroscopia Mössbauer foi utilizada para investigar as fases ferro presentes nas amostras, o percentual de cada fase de ferro, a cristalização das fases, o comportamento magnético (superparamagnetismo, ferro ou ferrimagnetismo, antiferromagnetismo), o estado de oxidação. Tais informações são obtidas através da análise dos espectros Mössbauer. Neste trabalho, os espectros foram obtidos através de um espectrômetro convencional



(aceleração constante, fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh mantido à temperatura ambiente) em geometria de transmissão. As medidas foram feitas sem aplicação de campo magnético externo, à temperatura ambiente e em alguns casos, a 25 K. Os espectros foram ajustados usando um programa numérico desenvolvido pelo R. A. Brand, conhecido como "NORMOS".

- **Medidas de área superficial (BET):** A área superficial específica e distribuição de poros foram determinadas por adsorção de  $\text{N}_2$  e métodos BJH, respectivamente, em um Autosorb Quantachrome Nova 1200. As amostras foram degaseificadas por 2 horas a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  antes da análise. Todas as análises de dados foram realizadas utilizando o NovaWin V.10 © 1997-2007 Quantachrome Software Instruments.

- **Medidas de densidade:** As medidas de densidade foram feitas em uma proveta Laborglas de 100 mL com erro de  $\pm 1$  mL, onde foi colocado um volume conhecido de água ou hexano. A esse sistema foi adicionado uma massa conhecida do concreto celular autoclavado. Através da diferença de volume e da massa do concreto, foi determinada a densidade do material nos dois solventes.

- **Termogravimetria:** A análise do material catalisador foi feita em um aparelho DTG-60 (Shimadzu); para se verificar o comportamento do material frente ao aquecimento, aproximadamente 6 mg do material (concreto autoclavado) foi aquecido até aproximadamente  $550\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera dinâmica de ar, com uma razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  em um cadinho de alumina.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura:** A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada a fim de se avaliar a morfologia do material antes e depois da impregnação com cloreto de ferro (III). As imagens foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG que está equipado com um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por efeito de campo da marca Quanta 200 modelo FEG-FEI-2006, voltagem 200 V a 30 kV; corrente do feixe

>100 nA; resolução: 1.6 nm a 30 kV em alto vácuo e modo ESEM™; resolução: 3.5nm -3 kV em baixo vácuo; distância focal: 3 - 99 mm; aumento 12x (na distância de trabalho mais longa) a 1,000,000x; detector de elétrons secundários; detector de elétrons retroespalhados; detector STEM; detector integrado sistema Pegasus: EDS e EBSD.



Fig-2.2- Foto do microscópio eletrônico de varredura.

- **Espectrometria de massas:** As análises de ESI-MS e ESI-MS/MS foram realizadas em um espectrômetro de massas LCQ Fleet (ThermoScientific, San Jose, CA) operando no modo negativo. Alíquotas da reação foram injetadas diretamente no aparelho com auxílio de uma microseringa e fluxo de  $20 \mu\text{L min}^{-1}$ . O espectro foi obtido com uma média de 50 scans. As condições de análise foram as seguintes: temperatura do capilar  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , voltagem do spray 4 kV e voltagem do capilar 25 V. Nos experimentos de ESI-MS/MS, primeiramente o íon precursor foi isolado e depois fragmentado por colisão com hélio. O objetivo dessas medidas foi, além de mostrar que a molécula do corante está sendo degradada, também verificar a natureza dos produtos gerados após a degradação.

- **Carbono orgânico total:** As medidas de carbono orgânico total foram feitas em um aparelho TOC-V<sub>CPH</sub> (Shimadzu). Tais medidas foram feitas objetivando verificar o grau de mineralização da matéria orgânica sob a ação do catalisador no sistema Fenton e fotocatalise heterogênea.

- **UV-Vis:** As medidas de UV/Vis foram obtidas nos equipamentos UV - U – 2010 da Hitachi (soluções). Essas medidas foram feitas com o objetivo de acompanhar e descoloração da solução do corante em função do tempo para os processos de fotocatalise heterogênea e Fenton.

#### **2.4- Testes catalíticos/fotocatalíticos**

O material obtido após o tratamento térmico do concreto celular autoclavado impregnado com cloreto de ferro (III) hexaidratado foi utilizado como sistema catalítico na degradação do corante Índigo Carmim (IC). Tal sistema foi utilizado nos processos Fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea. Em todos os testes, 50 mL da solução do corante foram empregados. Para o processo Fenton heterogêneo, a esses 50 mL foram adicionados 1 mL de peróxido de hidrogênio P.A., e uma gota de solução de ácido sulfúrico 1:1 para deixar o pH do meio em torno de 3. No processo de fotocatalise heterogênea, somente o material foi adicionado à solução e esse sistema foi levado a um reator UV, a massa de material utilizado foi de aproximadamente 1,5 g.

## 2.5- Testes de Eco-toxicidade

Os testes de toxicidade foram realizados com o objetivo de avaliar a toxicidade dos produtos gerados após a degradação do corante tanto no processo Fenton quanto no processo de fotocatalise heterogênea.

- **Testes de toxicidade frente à *Artemia salina*:** Os testes foram feitos seguindo a metodologia encontrada na literatura e as normas da CETESB-SP.

### Incubação

Cerca de 500 mL de meio de cultura, preparado com sal marinho sintético (Scientific Grade) 38 g L<sup>-1</sup>, foram colocados em um recipiente retangular contendo uma divisória para separar a parte escura (coberta por papel alumínio) da clara (iluminada por uma lâmpada fluorescente). A aeração do sistema foi feita com o auxílio de um compressor de ar. Ovos de *A. salina* foram colocados na área escura. A incubação foi feita por um período de 48 horas, monitorando-se a temperatura durante todo o ensaio. Depois deste período (eclosão dos ovos), os organismos vivos “náuplios” (estágio inicial de vida da *A. salina*), por serem atraídos pela luz, foram separados dos seus ovos.

### Bio-ensaios

Após o período de incubação, os náuplios de *A. salina* foram expostos aos compostos de interesse por 48 horas. Foram utilizados tubos de ensaio graduados, em cinco concentrações feitas em triplicata, sendo repetidos no mínimo três experimentos.

Com o auxílio de uma pipeta de *Pasteur* foram colocadas 10 larvas de *A. salina* em cada tubo de ensaio. Em seguida, as soluções dos compostos a serem testadas foram adicionadas, mantendo-se a proporção de 1% de DMSO (dimetilsulfóxido)/solução salina, completando-se o volume com solução salina, para um volume final em cada frasco de 5 mL. Os testes para controle também foram feitos em triplicata, sendo repetidos no mínimo três experimentos utilizando uma solução de DMSO 1% diluído em solução salina.

- **Teste de toxicidade frente à célula (Vero):** Um ensaio de citotoxicidade de compostos derivados da oxidação de inseticida e do corante Indigo foi realizado em uma placa de cultura estéril de 96 poços. Células endoteliais de macaco (Vero) foram cultivadas em meio mínimo essencial de Dulbecco (DMEM) suplementado com 5% de soro fetal bovino (CULTILAB) acrescido de antibiótico (gentamicina) e incubadas a 37 ° C em atmosfera de CO<sub>2</sub> a 5% por 24 h até a formação de uma monocamada confluenta. Posteriormente, 100 soluções dos compostos derivados foram adicionados em concentrações que variam de 32,0-0,0031 mg / mL. A cultura foi incubada por mais 24 horas e 20 µL de uma solução de 3 - (4,5-dimethylthiazol-2-il) -2,5-difenil brometo de tetrazolium (MTT-Sigma) a 5 mg / mL em PBS foram adicionados a cada poço e re-incubada a 37 ° C por 4 h. O sobrenadante foi removido e 200 µL de uma solução de HCl 0,04mol L<sup>-1</sup> em isopropanol foi adicionado às placas para solubilizar o composto colorido (MTT) precipitado. A absorbância foi determinada usando um espectrofotômetro de microplaca a 540 nm. O ensaio foi realizado em quadruplicatas e os resultados analisados por ANOVA e Teste Tukey (P <0,05). Esse ensaio visa quantificar as células viáveis que são capazes de metabolizar o MTT a um composto denominado formazan (de cor púrpura, insolúvel após clivagem do anel de tetrazólio por desidrogenases mitocondriais) e, assim, obter informações sobre a cito-toxicidade.

# **Capítulo 3**

## **Resultados**

**e**

## **Discussão**

No presente capítulo, são apresentados os resultados obtidos da caracterização do material que foi utilizado como sistema catalítico nos processos oxidativos avançados, bem como a caracterização dos produtos formados da degradação do corante Índigo Carmim após tais processos. Também são apresentados os resultados dos testes biológicos feitos com propósito de avaliar a toxicidade dos produtos de degradação do corante.

### 3.1- Caracterização do material catalisador

#### 3.1.1-Difração de RaiosX

A figura 3.1 mostra o difratograma de RaiosX para o concreto celular autoclavado antes da impregnação e tratamento térmico. As fases cristalinas identificadas foram: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), e uma fase cristalina que não tem denominação inorgânica ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

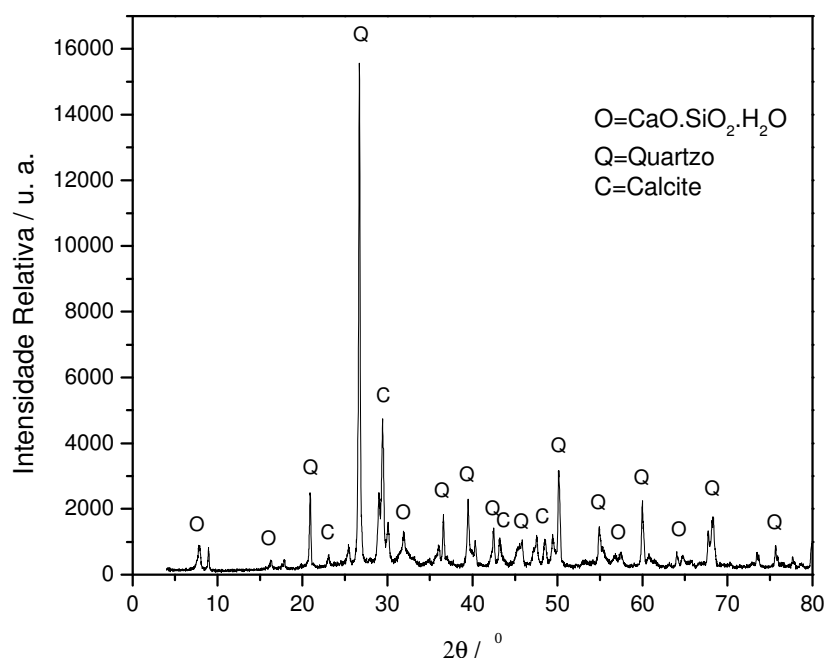


Fig-3.1 Difratograma do concreto celular autoclavado

A figura 3.2 mostra o difratograma de RaiosX para o concreto após a impregnação e tratamento térmico. As fases cristalinas identificadas foram: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

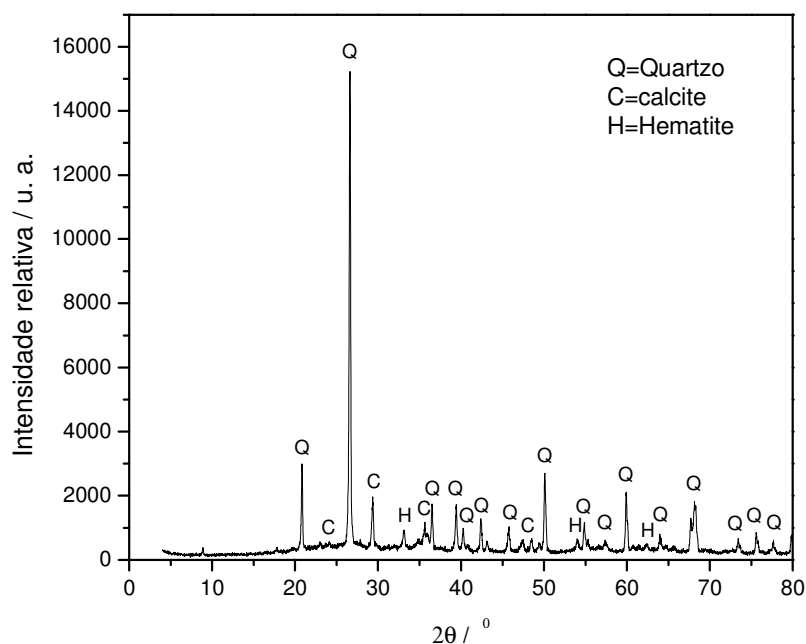


Fig-3.2 Difratograma do concreto celular autoclavado após impregnação e tratamento térmico.

A identificação de fases cristalinas obtida por difração de RaiosX foi realizada por comparação do difratograma de RaiosX da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD- International Center for Diffraction Data/ JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

Pode-se notar, por comparação dos dois difratogramas, que, após o tratamento térmico, a fase  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Fig. 3.1) não é mais observada ou foi mascarada por algum outro pico (Fig. 3.2). Outro fato relevante é que foi formado hematita no material, visto que esta fase não observada no primeiro difratograma (Fig. 3.1) e é observada no segundo (Fig. 3.2).



### 3.1.2-Espectroscopia Mössbauer

O concreto celular autoclavado foi caracterizado antes da impregnação **(a)** e após a mesma **(b)**. A tabela 3.1 abaixo mostra os parâmetros de desvio isomérico,  $\delta$ , e desdobramento quadrupolar,  $\Delta$ , obtidos a partir dos espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  para as amostras do concreto celular autoclavado, antes e após impregnação e tratamento térmico.

Tabela 3.1- Parâmetros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  para o concreto celular autoclavado antes (a) e após a impregnação e tratamento térmico (b).

| Amostra    | $\delta$ (mm/s)<br>( $\pm 0.05$ ) | $\Delta$ (mm/s)<br>( $\pm 0.05$ ) | $H_{hf}$ (T)<br>( $\pm 0.5$ ) | Área(%<br>( $\pm 1$ )) | Atribuição                         |
|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| <b>(a)</b> | 0.33                              | 0.53                              | -                             | 42                     | (Fe(III) )                         |
|            | 0.35                              | -0.19                             | 51.6                          | 26                     | $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
|            | 0.25                              | 0.00                              | 20.3                          | 21                     | $\text{Fe}_7\text{S}_8$            |
|            | 0.00                              | 0.00                              | 33.0                          | 11                     | $\alpha$ - Fe                      |
| <b>(b)</b> | 0.35                              | 0.80                              | -                             | 59                     | (Fe(III) )                         |
|            | 0.36                              | -0.21                             | 51.3                          | 41                     | $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |

$\delta$  → Desvio isomérico,  $\Delta$  → desdobramento quadrupolar,  $H_{hf}$  → campo hiperfino, área → área subspectral relativa.

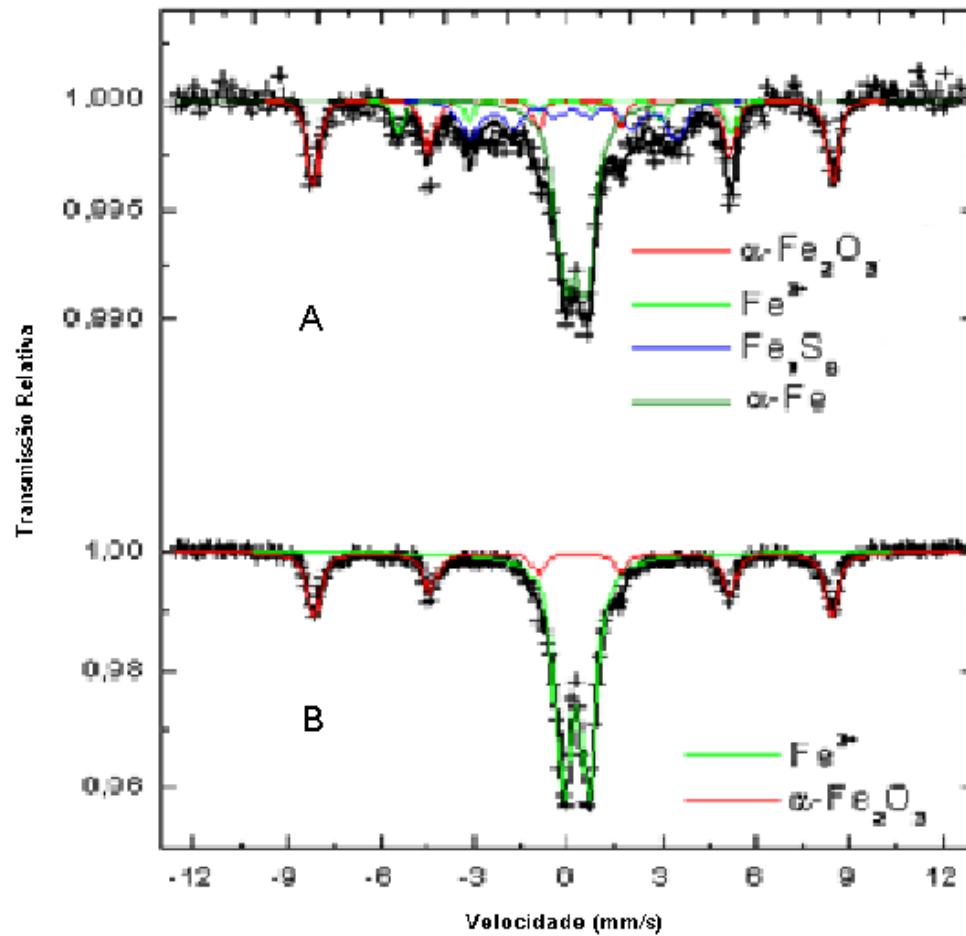


Fig.3.3- Espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  obtidos para o concreto celular autoclavado antes e após impregnação e tratamento térmico.

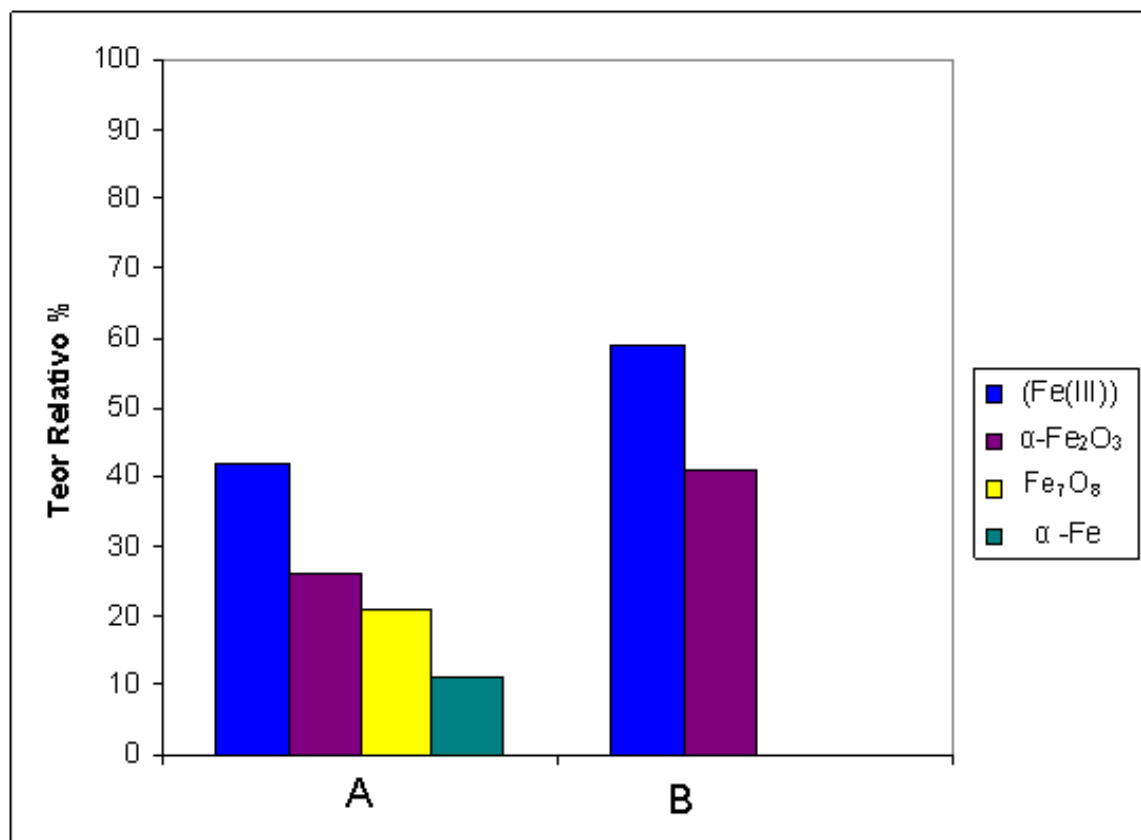


Fig.3.4- Distribuição das fases de ferro para o concreto celular autoclavado antes (CCA) e após a impregnação e tratamento térmico (CCAI).

Uma análise da distribuição de fases obtida por espectroscopia Mössbauer de <sup>57</sup>Fe permite tirar algumas conclusões relevantes em relação às formas de ferro presentes nas amostras. O concreto celular autoclavado apresenta, antes da impregnação e tratamento térmico, quatro fases de ferro: ferro (III), α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>7</sub>O<sub>8</sub> e α-Fe, sendo que as mais abundantes são ferro (III) e α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentando, aproximadamente, 42 e 26 %, respectivamente. Após impregnação e tratamento térmico, o material passa a apresentar apenas duas fases de ferro que são: ferro (III) e α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com teor relativo de aproximadamente 59 e 41 %, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos pode-se notar que a porcentagem das fases oxidadas aumentou na amostra que foi impregnada e tratada termicamente, resultado esse já esperado uma vez que o tratamento térmico foi feito em ar.

### 3.1.3-Espectrofotometria de Absorção Atômica

Para se dosar a quantidade de ferro que havia na amostra do concreto celular autoclavado antes e após a impregnação, bem como da solução antes e após a degradação do corante, foi feito, em todos os casos, medidas de espectrometria de absorção atômica; os dados estão mostrados na tabela 3.2.

Tabela 3.2- % em massa de ferro presente nas amostras do material antes e após impregnação e das soluções resultantes da degradação.

| Amostra | % de ferro em massa   |
|---------|-----------------------|
| 1       | 1,89                  |
| 2       | 3,53                  |
| 3       | $4,0 \times 10^{-6}$  |
| 4       | $6,83 \times 10^{-5}$ |
| 5       | $7,8 \times 10^{-6}$  |

Nesta tabela, a amostra 1 corresponde ao concreto celular autoclavado antes da impregnação e tratamento térmico, a amostra 2 corresponde ao concreto celular após impregnação e tratamento térmico, a amostra 3 corresponde à solução do corante antes da degradação, a amostra 4 corresponde à solução do corante após a degradação pelo processo Fenton e a amostra 5 corresponde à solução do corante após a degradação pelo processo de fotocatalise heterogênea. Para o material (concreto impregnado), essas porcentagens são fornecidas em %p/p e em %p/v para as soluções.

Através da análise dos dados observa-se que a quantidade de ferro no concreto autoclavado aumentou após a impregnação. A solução padrão (antes da degradação) possui uma quantidade de ferro que não é muito alterada após a degradação do corante pelo processo de fotocatalise heterogênea. O mesmo não pode ser dito para a solução submetida à degradação pelo processo Fenton a qual apresentou um considerável aumento do teor de ferro (algo em torno de dez vezes). O aumento da concentração de ferro nas soluções se deve à lixiviação do material para a solução durante os tratamentos, principalmente no Fenton onde o pH utilizado é em torno de 3. Acreditamos que isto não seja fato que impeça a aplicação em larga escala, levando-se em consideração impactos ambientais. Entretanto uma investigação mais profunda precisa ser feita nesse sentido.

### 3.1.4- Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o concreto celular autoclavado antes e após a impregnação estão mostradas nas figuras 3.5 e 3.6, respectivamente.

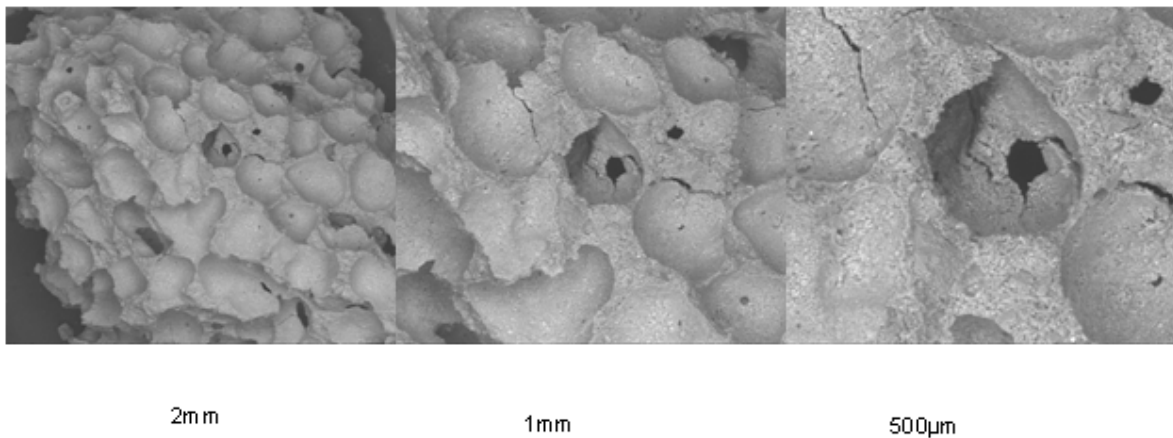


Fig.3.5 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para o concreto celular autoclavado antes da impregnação e tratamento térmico (aumento de 25, 50 e 100 vezes respectivamente).

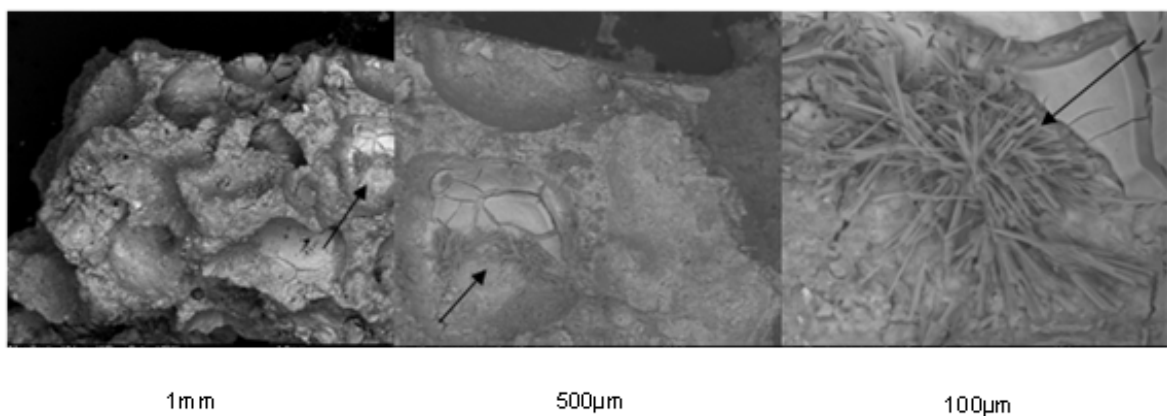


Fig.3.6 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o concreto celular autoclavado após impregnação e tratamento térmico ( aumento de 50, 100 e 500 vezes respectivamente).

Após uma análise das imagens de MEV, algumas conclusões importantes podem ser tiradas a respeito do material.

Como pode ser observado, o material possui uma significativa porosidade nos dois casos, antes e após impregnação e tratamento térmico.

Nota-se, também, que o material antes da impregnação possui os poros sem indícios de cristais em sua superfície. De forma contrária, após impregnação e tratamento térmico, as imagens mostram a presença de cristais na superfície do material. Supõe-se que esses cristais sejam de hematita que foi gerada após impregnação e posterior tratamento térmico (indicados na figura por uma seta), de acordo com os resultados obtidos com a difração de RaiosX e espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .

### 3.1.5- Área superficial BET

A tabela 3.3 apresenta os valores de área superficial do concreto celular autoclavado antes e após a impregnação e tratamento térmico. Tais valores foram obtidos segundo o método BET.

Tabela 3.3- Área superficial BET para o sistema estudado

| Material                                                           | Área Superficial BET/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Concreto celular autoclavado antes da impregnação                  | 19 m <sup>2</sup> /g                                |
| Concreto celular autoclavado após impregnação e tratamento térmico | 66 m <sup>2</sup> /g                                |

De acordo os dados da tabela, é possível notar claramente que o concreto celular autoclavado antes da impregnação e tratamento térmico, apresenta área superficial menor do que após o tratamento.

Este fato, à primeira vista, pode parecer paradoxal, uma vez que a porcentagem de ferro na superfície do material aumentou de acordo com os resultados de espectrofotometria de absorção atômica. É certo que esta técnica fornece a porcentagem de ferro na amostra como um todo, mas a impregnação feita no material foi uma adsorção que é um fenômeno de superfície. O aumento de área superficial possivelmente ocorreu em função da perda de moléculas de água durante o tratamento térmico, mesmo que ele tenha sido em temperatura relativamente baixa. Tal tratamento foi também suficiente para eliminar a fase de sulfeto de ferro (III), que



está presente no concreto autoclavado. Isso pode ser confirmado pelos resultados de Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  para o material inicial e final.

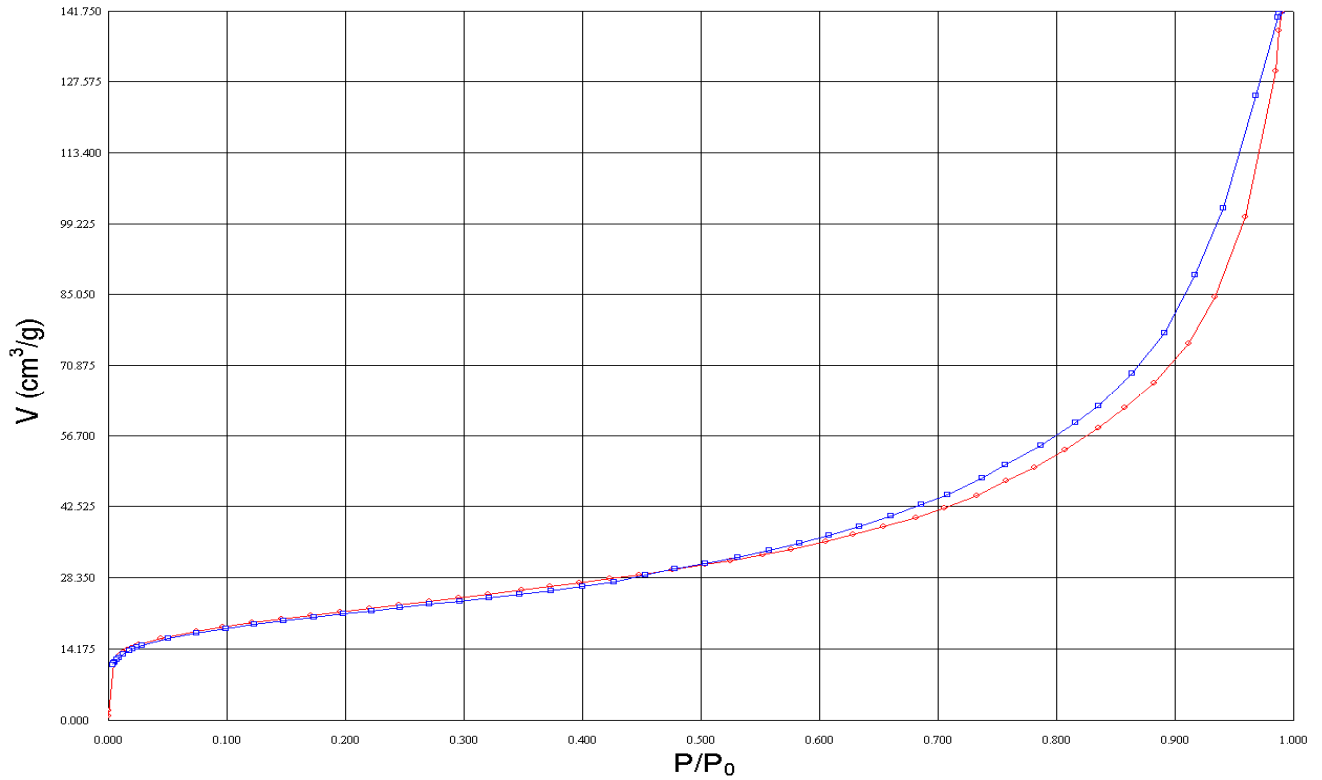


Fig.3.7 - Isotherma de adsorção para o concreto celular autoclavado antes da impregnação e tratamento térmico.

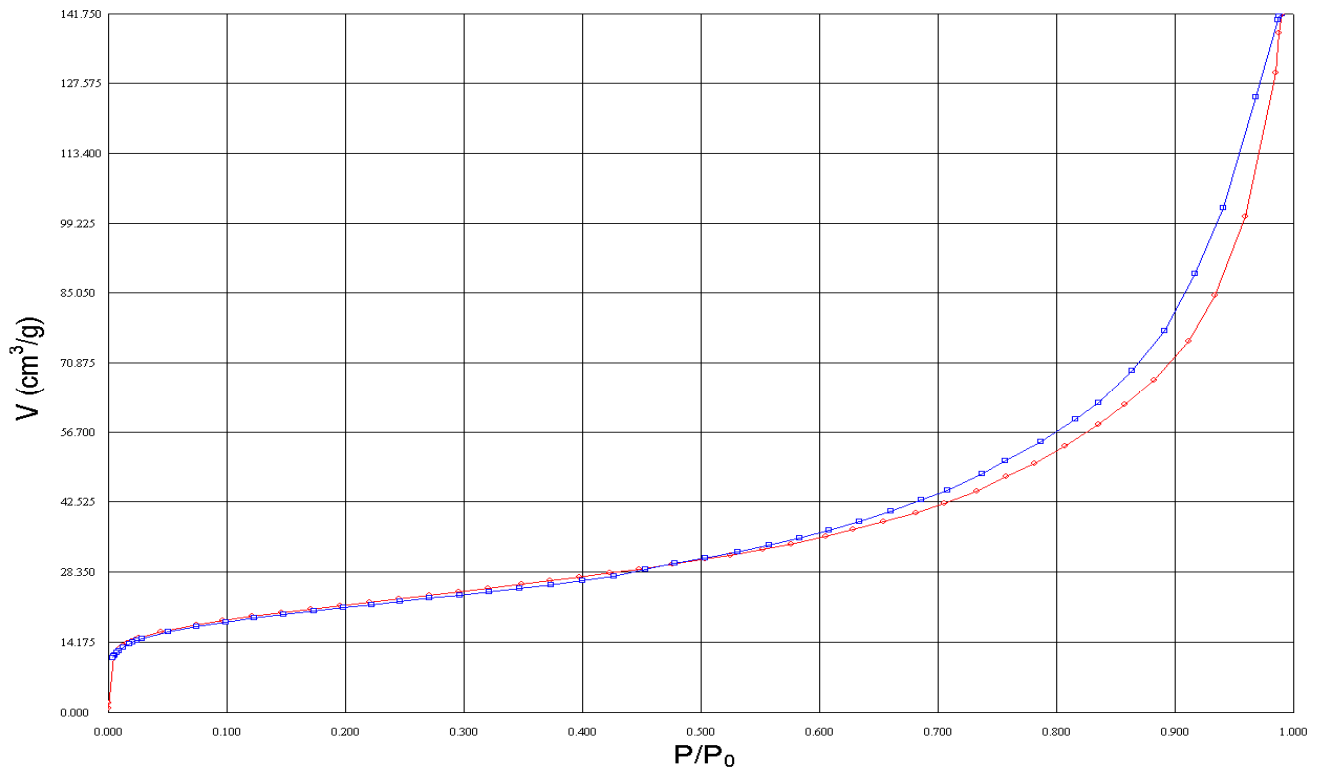


Fig. 3.8 - Isotherma para o concreto celular autoclavado após impregnação e tratamento térmico.

De acordo com o perfil das isotermas dos materiais pode ser sugerido que esses materiais (concreto antes e após impregnação e tratamento térmico) tenham meso-poros, com diâmetro médio variando de 20 a 500 Å.

### 3.1.6-Termogravimetria

A curva TG do concreto celular autoclavado mostra uma perda de massa em torno de 30% que se inicia à temperatura ambiente e propaga na escala de temperatura utilizada no experimento. A perda aguda que ocorre até aproximadamente 100°C pode ser atribuída a saída de moléculas de água de hidratação. O evento que se observa em seguida pode estar associado à saída de enxofre, provavelmente na forma de  $\text{SO}_2$ , presente inicialmente na forma de sulfeto de ferro, como observado nos espectros de Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .

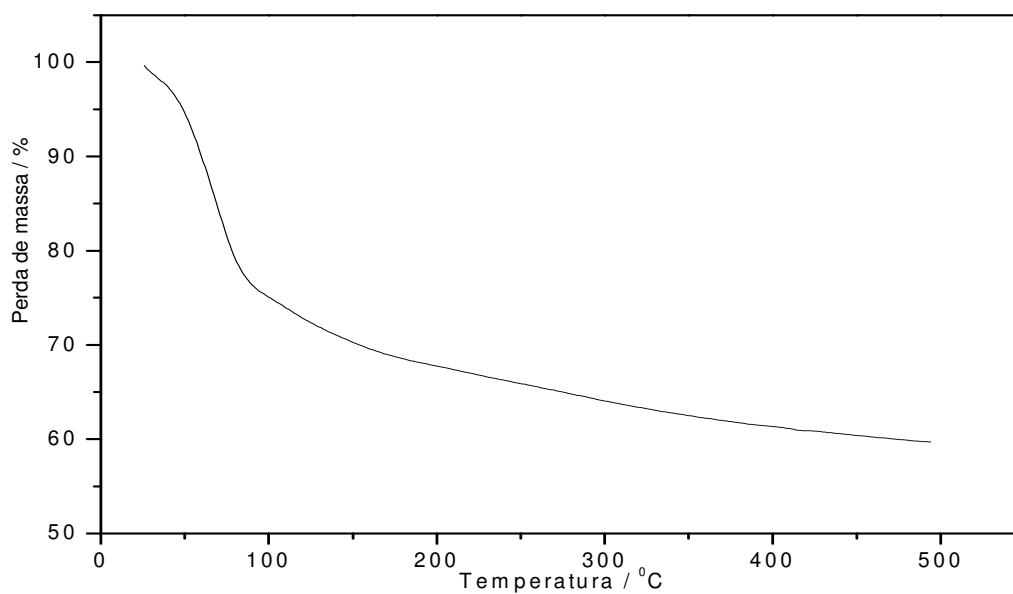


Fig.: 3.9 - Curva termogravimétrica para o concreto celular autoclavado.

### 3.1.7-Medidas de Densidade

A densidade do material foi determinada em dois solventes diferentes (água e hexano). Em ambos os casos uma massa conhecida do material foi colocada em duas provetas contendo um volume conhecido de água e hexano e a densidade calculada dividindo a massa do material pela variação de volume nos dois líquidos.

A densidade que o material apresentou no hexano foi menor que em água, 0,63 g/mL e 0,70 g/mL, respectivamente. Essa diferença de densidade pode ser uma consequência de diferença de polaridade dos dois líquidos, uma vez que o material apresentou várias fases inorgânicas. O material deve interagir melhor com a água (polar) do que com o hexano (pouco polar), levando aos resultados observados.

### **3.2- Aplicação do material catalisador**

Para se verificar a potencialidade do material preparado, como catalisador para o processo Fenton e fotocatalise heterogênea, foi utilizado como molécula modelo o corante Índigo Carmim.

#### **3.2.1 Degradação do Índigo Carmim**

A degradação do corante Índigo Carmim foi acompanhada por espectrometria de ultravioleta na região do visível (UV-Vis) e espectrometria de massas por ionização por electrospray (ESI).

#### **3.2.2 Ultravioleta visível**

O corante índigo carmim apresenta absorvância máxima em 610 nm, e, sendo assim, esse comprimento de onda foi utilizado para monitorar a descoloração da solução durante os processos Fenton e fotocatalise heterogênea.

Como pode ser observado após 30 minutos de reação no processo Fenton, a solução perde completamente a sua coloração, não apresentando mais absorvância em 610 nm.

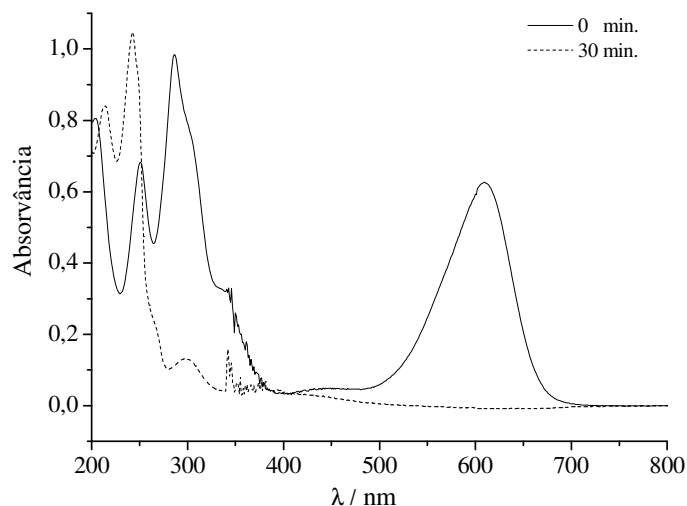


Fig.3.10-Espectro de absorção na região do UV/Vis para o Índigo Carmim

### 3.2.3 Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas foi usada para identificação dos picos referentes às moléculas do corante, bem como de seus produtos de degradação após serem tratados pelos processos Fenton e fotocatalise heterogênea.

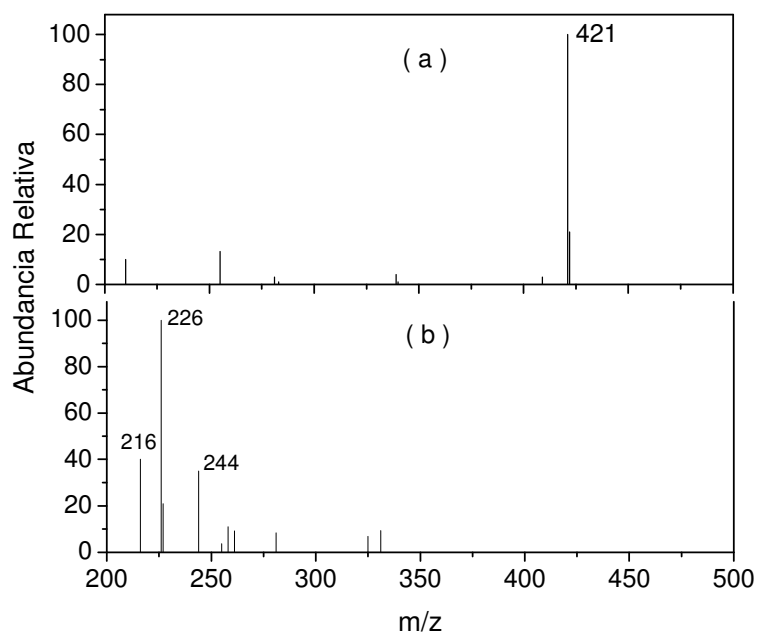


Fig 3.11 - Espectro de massas: (a) Índigo Carmim e (b) produtos de degradação do Índigo Carmim

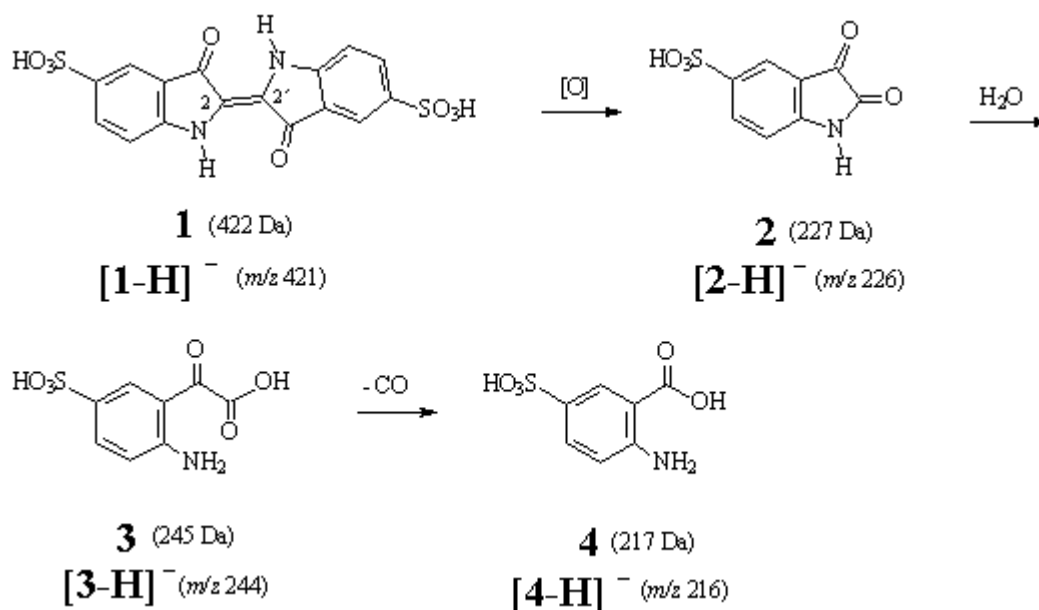


Fig. 3.12- Proposta de mecanismo para a degradação do Índigo Carmim

A ionização por electrospray (ESI) tem a notável capacidade de transferir espécies iônicas na fase condensada à fase gasosa, geralmente sem fragmentação substancial. A espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS), por causa de suas características peculiares, tem-se tornado uma boa alternativa para o monitoramento direto de um número significativo de reações que ocorrem em solução aquosa [62-67]. Baseado na informação fornecida pelo MS (os valores de *m/z* da espécie iônica) e os dados de MS/MS (os perfis da fragmentação dos íons selecionados), estruturas químicas de produtos da reação (e intermediários) podem ser propostos.

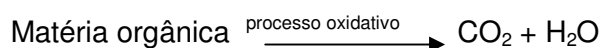
A degradação do corante Índigo Carmim (1) em solução aquosa foi monitorada utilizando-se o ESI-MS. Os ESI (-) - MS (espectrometria de massas com ionização eletrospray no modo negativo) da solução aquosa do Índigo Carmim e depois de decorridos 40 minutos de reação, são mostrados na figura 3.11-a e 3.11-b respectivamente. A presença do ânion de *m/z* 421 é relativo a [1 - H]<sup>-</sup> (índigo carmin desprotonado) no espectro de massas da solução inicial

do corante (figura 3.11-a). No espectro de massas da solução depois de decorridos 40 minutos de reação, figura 3.11-b, o ânion de  $m/z$  421 não é detectado, indicando que a molécula do corante foi totalmente consumida, outros ânions de  $m/z$  226 (o mais abundante), 244, e 216 são facilmente observados. O produto (2), com uma massa nominal de 227 e na sua forma desprotonado ( $[2 - H]$  de  $m/z$  226), figura 3.11-b, é formado a partir da oxidação do corante (1). Tal processo de oxidação, compreende essencialmente uma segmentação da ligação C=C exocíclica seguida pela inserção de átomos de oxigênio nas posições C2 e C2' de (1) (esquema 1), ocorre provavelmente na superfície do material. A formação de (2) continuamente, que não tem nenhum sistema conjugado como em (1), poderia assim explicar a descoloração da solução, como observado no experimento. A formação dos outros produtos [(3) e (4)] a partir do composto (2) poderia facilmente ser explicada tomando em consideração alguns caminhos de reação simples e lógicos, como indicados na figura 3.12. Tais produtos foram detectados como  $[3 - H]$  - de  $m/z$  244 e  $[4 - H]$  - de  $m/z$  216, segundo as indicações da figura 5-b. É importante mencionar que nosso grupo de trabalho igualmente executou a monitoração da ozonização do índigo carmin em meio aquoso utilizando-se ESI-MS, apesar das condições diferentes de reação empregadas no processo, os mesmos produtos de reação [(2), (3), e (4)] foram observados, valendo ressaltar ainda que, mesmo nesse trabalho, as medidas por espectrometria de massas foi feita tanto para o processo Fenton quanto para fotocatalise heterogênea e os produtos observados foram os mesmos.



### 3.2.4 Carbono Orgânico Total (COT)

As medidas do carbono orgânico total são extremamente relevantes no que se refere à degradação de moléculas orgânicas em meio aquoso pelos POA's, pois o objetivo principal desses processos é levar a matéria orgânica à mineralização, transformando esta em dióxido de carbono e água, de acordo com a equação abaixo:



Foram feitas medidas de COT para a solução do corante e após esta ter sido degradada pelo processo Fenton e fotocatalise heterogênea, os resultados estão apresentados na tabela abaixo:

Tabela 3.4- % de mineralização do corante após ser tratado pelos processos Fenton e fotocatalise heterogênea.

| <b>Processo</b>                                | <b>Fenton Heterogêneo</b> | <b>Fotocatálise Heterogênea</b> |
|------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| <b>% de mineralização em<br/>2 h de reação</b> | 48                        | 46                              |
| <b>% de mineralização em<br/>4 h de reação</b> | 74                        | 70                              |

As medidas foram feitas após duas horas de reação. Os valores de mineralização foram próximos nos dois casos 48% e 46% nos sistemas Fenton e fotocatalise heterogênea, respectivamente. Novas medidas foram feitas após quatro horas de experimento e os resultados mostraram uma mineralização de 74% e 70% para os sistemas Fenton e fotocatalise heterogênea, respectivamente.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se notar a potencialidade do material desenvolvido como catalisador para os dois sistemas (Fenton e fotocatalise).

O material desenvolvido possui, como mencionado antes, hematita em sua superfície que no sistema Fenton funciona como um carreador de ferro; o ferro por sua vez catalisa a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila, por isso o material é eficiente nesse processo.

A hematita na superfície também é um material semiconductor que funciona como fotocatalisador quando ativado por radiação UV, o que explica a atividade do material no processo de fotocatalise heterogênea.

### 3.3 Testes de Toxicidade

A fim de se comparar a toxicidade dos produtos de degradação, com a toxicidade do composto de partida, dois testes biológicos foram realizados: um com artêmia salina (micro-crustáceo) e outro com celular *vero* (célula de rim de macaco). Na literatura, as artemias são consideradas um marcador ambiental de importância e as células *vero* um importante teste para verificar a toxicidade em mamíferos.

#### 3.3.1 Teste de Toxicidade frente a células *vero*

O gráfico de absorção do formazan, composto formado nas células vivas em função da concentração do corante antes e após a sua degradação via fotocatalise, é apresentado na figura 3.13. Quanto maior a absorvância maior a viabilidade celular, ou seja, menos tóxica é a solução. A partir da análise do gráfico conclui-se que as soluções do corante e as soluções resultantes da sua degradação apresentam aproximadamente a mesma citotoxicidade. Após o processo de degradação não há uma diminuição da citotoxicidade da solução, mas também não há o aumento desta, o que é um resultado positivo, uma vez que a solução que antes era colorida se tornou incolor após o tratamento.

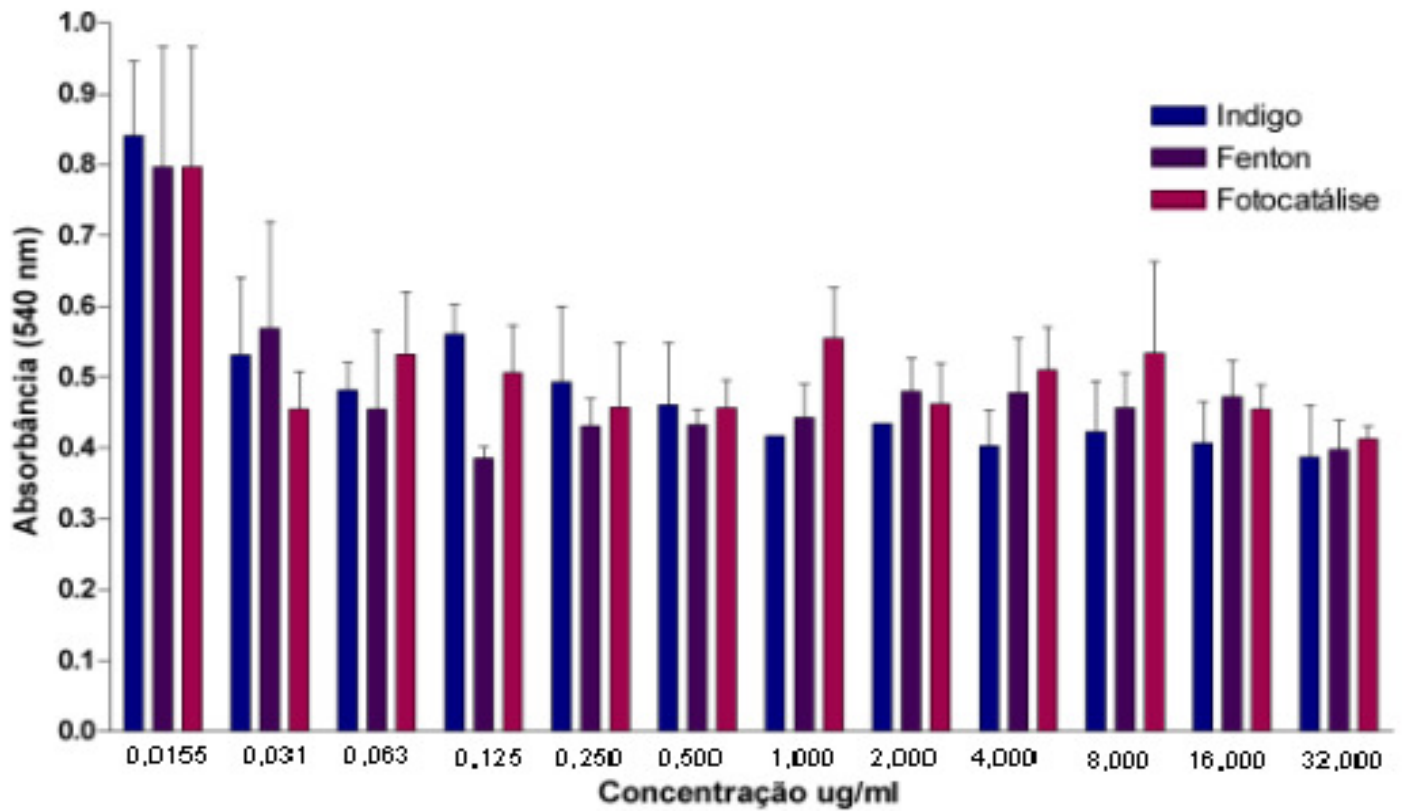


Figura 3.13- Gráfico de absorção do formazan em função da concentração do corante antes e após a sua degradação via fotocatalise e Fenton.

### **3.3.2- Teste de toxicidade frente a artêmia salina**

Infelizmente os testes de toxicidade utilizando-se artêmia salina não foram conclusivos. Havia a necessidade de se encontrar uma concentração que fosse capaz de eliminar as artêmias em 48h. Não foi possível de se obter essa concentração, pois, à medida que se aumentava a concentração do corante na solução, esta, se tornava muito escura e, sendo assim, não era mais possível verificar o número das artêmias presentes na solução.

# **Capítulo 4**

## **Conclusão**

## Conclusões

- 1) O material preparado e caracterizado se mostrou um excelente catalisador nos processos Fenton e fotocatalise heterogênea visto que, em ambos, foi capaz de mineralizar, pelo menos em parte, a matéria orgânica presente em solução, que é o objetivo principal no tocante a processos oxidativos avançados.
- 2) O fato de o material flutuar em solução, permite que este seja utilizado com o aproveitamento da radiação solar, reduzindo, assim, o custo no caso do processo fotocatalítico. Outro fato importante é a facilidade que existe de separar o catalisador da solução após o final do processo.
- 3) De acordo com os dados obtidos por ESI-MS, foi possível propor um mecanismo de degradação, induzido pelo material, para o corante Índigo Carmim em solução aquosa. Independente do processo (Fenton ou fotocatalise heterogênea) os produtos formados foram os mesmos e, portanto, é provável que o mecanismo envolvido seja o mesmo. Este fato é coerente, já que ambos processos geram radical hidroxila que promove a degradação da molécula do corante (HO●).
- 4) Baseado nos resultados do teste de viabilidade celular feito com células *vero*, os produtos gerados após a degradação do corante nos dois processos (Fenton e fotocatalise heterogênea) não apresentaram toxicidade muito diferente da molécula modelo. Este resultado é muito satisfatório já que partiu-se antes de uma solução colorida, (como um efluente que seria despejado em um rio) obtendo-se produtos incolores.

**Proposta de Pesquisa**

A pesquisa desenvolvida nesse trabalho de mestrado representa um importante estudo na área de tecnologia ambiental; entretanto, é apenas a ponta de um imenso “iceberg”.

Um número muito grande de substâncias orgânicas é despejado diariamente nos rios, sem que se conheça os riscos apresentados por estas substâncias ao ambiente e as espécies presentes nele. Portanto, há uma necessidade de mais estudos nessa área, de desenvolvimento de novos materiais para aplicação em processos oxidativos avançados e de avaliação da toxicidade dos produtos gerados após o final do processo.



# **Capítulo 5**

## **Referências**

## **Bibliográficas**

[1]- ROCHA, J. C., ROSA, A. H., CARDOSO, A. A.. Introdução à química ambiental, Bookman, 2004.

[2]- MACEDO, J. A. B.. Introdução a química ambiental, química & meio ambiente & sociedade, CRQ, 2ª edição, 2006.

[3]- BRANCO, S. M., ROCHA, A. A.. Elementos de ciências do ambiente, CETESB/ASCETESB, 2ª edição, 1987.

[4]- MACHADO, L. L.. Utilização de compósito carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007, dissertação de mestrado.

[5]- Gulyas, H. Secondary organic environmental pollutants which are generated during purification processes. Whorkshop "Pollution prevention technologies for developing countries. Maio de 1992.

[6]- TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F.. Caderno temático volume 03, Processos oxidativos avançados conceitos teóricos, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2004.

[7]- Klein, S. I. Água: abundância, uso, reutilização, e poluição. Capturado em 26 de setembro de 2000. Online. Disponível na internet, <http://inorgan221.iq.unesp.br/quimgeral/respostas/agua.htm>; acessado em abril de 2009.

[8]- BRASIL. Leis decretos etc...Resolução CONAMA n.357, de 17 de março de 2005.

[9]- [http://www.acpo.org.br/campanhas/pops/convencao\\_vigor.htm](http://www.acpo.org.br/campanhas/pops/convencao_vigor.htm); acessado em abril de 2009.

[10]- Companhia de tecnologia de saneamento ambiental – CETESB, Recuperação da qualidade das águas – Fontes Poluidoras, São Paulo, SP: CETESB, 1988a, 12p.

[11]- DANTAS, T. L. P..(2005). Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluentes Têxtil por Reagente Fenton Modificado. Dissertação( Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.

[12]- QMCWEB. Corantes: A química nas cores. Disponível em:<http://quark.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/de/corantes.html>; acessado em abril de 2009

[13]- MACEDO, J. A. B.. Águas & Águas, 3ªedição.2007.

[14]- BANAT, I. M.; NIGAM, P; SHING, D.; MARCHANT, R.; Bioresour. Technol. 1996, 58, 217.

[15]- CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B.; Electrochim. Acta 2004, 49, 3807.

[16]- CHU, W.; MA, C. W.; Water Res. 2000, 34, 3153.

[17]- ABRAHART, E. N.; Dyes and Their Intermediates, Edward Arnold: London, 1977.

[18]- HASSEMER, M. E. N.; DALSSASSO, R. L.; SENS, M. L.; Saneamento Ambiental 2001, 81, 28.

[19]- MANU, B.; CHUDHARI, S.; Process Biochem.2003, 38, 1213.

- [20]- ASHRAF, S. S.; RAUF, M.A.; ALHADRAMI, S..(2006). Degradation of Methyl Red using Fenton's reagents and the effect of various salts. *Dyes and Pigments*, v.69,p.74-78.
- [21]- FALZONI, J.; *Rev. Prog. Coloration* 1995, 25, 64.
- [22]- *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*; LUBS, H. A., ed.; A.C.S. Monograph Series; Krieger: Malabar, 1955, p. 555.
- [23]- GILLAM, E. M. J.; NOTLEY, L. M.; CAI, H.; De VOSS, J. J.; GUENGERICH, F. P.; *Biochemistry* 2000, 39, 1387.
- [25]- BALFOUR-PAUL, J.; *Indigo*, British Museum Press: London, 1998.
- [26]- KOMORSKY-LOVRI, S.; *J. Electroanal. Chem.* 2000, 482, 222.
- [27]- IBANEZ, J. G.; SING, M. M.; SZAFRAN, Z.; *J. Chem. Educ.* 1998, 75, 1040.
- [28]- PASCHOAL, F. M. M.; FILHO, G. T.; *Quim.Nova*, No. 5, 766-772, 2005.
- [29]- KUNZ, A.; REGINATTO, V.; DURÁN, N.; *Chemosphere* 2001, 44, 281.
- [30]- BALAN, D. S. L.; MONTEIRO, R. T. R.; *J. Biotechnol.* 2001, 89, 141.
- [31]- GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A.; *J. Photochem. Photobiol., A* 2001, 141, 47.
- [32]- DASCALU, T.; ACOSTA-ORTIZ, S. E.; MORALES, M. O.; COMPEAN, J.; *Opt. Lasers Eng.* 2000, 34, 179.

- [33]- SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S.; Water Res. 2001, 35, 2129.
- [34]- DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; GUTIÉRREZ-GONZÁLEZ, A.; PELÁEZ-CID, A. A.; J. Chromatogr., A 2000, 25, 470.
- [35]- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B.; Quim. Nova 2000, 23, 71.
- [36]- CIARDELLI, G.; RANIERI, N.; Water Res. 2001, 35, 567.
- [37]- VINODGOPAL, K.; PELLER, J.; MAKOGON, O.; KAMAT, P. V.; Water Res. 1998, 32, 3646.
- [38]- TOSCANO, I. A. S. Influência das substâncias húmicas aquáticas na determinação de atrazina por imunensaio (ELISA). Araraquara, 1999. 107 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista.
- [39]- RENATA P. LOPES, ANA P. F. M. DE URZEDO, CLÉSIA C. NASCENTES, RODINEI AUGUSTI, Rapid Commun. Mass Spectrom. 2008; 22: 3472-3480.
- [40]- BANKS KE, HUNTER DH, WACHAL DJ. Sci. Total Environ. 2005; 350: 86.
- [41]- LAGALY G. Appl. Clay Sci. 2001; 18: 205.
- [42]- SAEED, I. A. M., HARKIN, J. M., ROUSE, D. I. Leaching of methyl isothiocyanate in plainfield sand chemigated with metan-sodium. Pesticide Science, Oxford, v. 46, p. 375-380, 1996.
- [43]- CASTRO, N. R. A., RIGITANO, R. L. O., LIMA, J. M., GUERREIRO, M. C.. Ciênc. Agrotec., Lavras, v. 32, n. 6, p. 1818-1823, nov./ dez., 2008.

- [44]- BRIGGS, G. G. Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, v. 29, p. 1050-1059, 1981.
- [45]- LARSSON, M. H.; JARVIS, N. J. Evaluation of a dual-porosity model to predict field-scale solute transport in a macroporous soil. *Journal of Hydrology*, Amsterdam, v. 215, p. 153-171, 1999.
- [46]- JARVIS, N. J.; BERGSTRÖM, L. F.; BROWN, C. D. Pesticide leaching models and their use for management purposes, In: ROBERTS, T. R.; KEARNEY, P. C. (Eds). *Environmental behaviour of agrochemicals*. New York: J. Willey, 1995. p. 185-220.
- [47]- HERRMANN, J. M.. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants *Catalysis Today*, v. 53, p. 115 –129.
- [48]- SAUER, T. (2006). Tratamento de Efluentes de Curtume Através do Processo Combinado de Degradação Fotocatalítica Seguida por Adsorção em Carvão Ativado. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
- [49]- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. (1993). Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 31, p. 361-377.
- [50]- BAUER, R. WALDNER, G., HAGER, S., et al.; (1999). The photo-fenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment—novel developments. *Catalysis Today*, v. 53, p.131-144.
- [51]- ESPLUGAS, S.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M.. (2002). Comparison of different advanced oxidation process for phenol degradation. *Water Res.* v. 36, p. 1034-1042.

- [52]- MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI K. A.; BRAZ A. D.; FERNANDSE J. R. (2003). Peróxido de Hidrogênio: Importância de Determinação. *Química Têxtil*, v. 26, p. 373-380.
- [53]- TAMBOSI, J. L. (2005). Remediação de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose por Processos Oxidativos Avançados e Coagulação Férrica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
- [54]- LEGRINI, I. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, v. 93, p. 671-698.
- [55]- KAMMRADT, P.B. (2004). Remoção de Cor de Efluentes de Tinturarias Industriais através de Processos de Oxidação Avançada. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos, UFPR, Florianópolis.
- [56]- ALONSO, M.D.H; CORONADO, J.M., MAIRA, A.J.; LODDO, V.; AUGUGLIARO, V.(2002). Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxidesuspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 39, p. 257-267.
- 7]- ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R.A. (2002). Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. *Water Res.*, v. 26, p. 4691-4698.
- [58]- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J.A., DOMÉNECH, X.; PERAL, J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under fenton and photo-fenton conditions. *Applied Catalysis*, v. 36, p. 63-74.
- [59]- KANG, Y.W.; HWANG, K.Y. (2000). Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.*, v. 34, p. 2786-2790.
- [60]- CHEN G.; HOAG, G.E.; CHEDDA, P.; NADIMB, F.; WOODY, B.A.; DOBBS, G. M. (2001). The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*. v. B87, p. 171–186.

[61]- LIN, S.H.; LIN, C.M.; LEU, H.G. (1999). Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Res.*, v. 33, p.1735.

[62]- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. (2001). Use of Fenton Reagent to improve organic chemical biodegradability, *Water Res.*, v. 35, p. 1047- 1051.

[63]- TANG, W.; TASSOS, S. (1997). Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Res.*, v. 31, p. 1117- 1125.

[64]- TANG, W.Z.; HUANG, C.P. (1996). 2,4,-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ. Technol.*, v. 17, p. 1371.

[65]- BENJAMIN, M.M; SLETTEN, R.S.; BAILEY, R. P.; BENNETT, T. (1996). Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Water Res.*, v. 30, p. 2609-2620.

[66]- OLIVEIRA, L.C.A; RIOS, R.V.R.A.; FABRIS, J.D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R.M. (2002). Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, v. 40, p. 2177-2173.

[67]- KATSOYIANNIS, I.A.; ZOUBOLIUS, A.I. (2002). Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide coated polymeric materials. *Water Res.*, v. 36, p. 5141-5155.