



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Tatiana Vieira Galvão

**Síntese, caracterização e aplicação de materiais à base de ferro em
processos de adsorção e fotocatalíticos com o corante Amarelo
Reactron**

Rio de Janeiro
2022

Tatiana Vieira Galvão

Síntese, caracterização e aplicação de materiais à base de ferro em processos de adsorção e fotocatalíticos com o corante Amarelo Reactron

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Prof.^a Dr.^a. Luz Amparo Palacio Santos

Prof.^a Dr.^a. Lucia Regina Raddi de Araujo

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

G182 Galvão, Tatiana Vieira.

Síntese, caracterização e aplicação de materiais à base de ferro em processos de adsorção e fotocatalíticos com o corante Amarelo Reactron. – 2022.
151f.

Orientador(a): Luz Amparo Palacio Santos
Lucia Regina Raddi de Araujo

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Fotocatálise – Teses. 2. Cor na indústria têxtil – Teses. 3. Corantes e tingimento – Teses. I. Santos, Luz Amparo Palacio. II. Araujo, Lucia Regina Raddi de. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 541.128

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

28/07/2022

Data

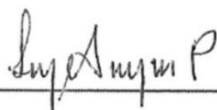
Tatiana Vieira Galvão

Síntese, caracterização e aplicação de materiais à base de ferro em processos de adsorção e fotocatalíticos com o corante Amarelo Reactron

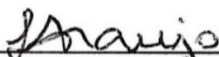
Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 25 de abril de 2022.

Banca Examinadora:



Prof.^a Dr.^a. Luz Amparo Palacio Santos (Orientadora)
PPGEQ – UERJ



Prof.^a Dr.^a. Lucia Regina Raddi de Araujo (Orientadora)
IQ – UERJ



Prof.^a Dr.^a. Fatima Maria Zanon Zotin
PPGEQ – UERJ



Prof.^a Dr.^a. Angela Sanches Rocha
PPGQ – UERJ



Prof. Dr. Rodrigo Brackmann
PPGTP – UTFPR

Rio de Janeiro

2022

AGRADECIMENTOS

A Deus e à Nossa Senhora Aparecida por me darem forças para que eu pudesse concluir este trabalho.

Aos meus pais e amigos pela torcida e apoio durante toda a jornada.

Ao meu namorado, Diego Rodrigues, pela paciência e por acreditar no meu potencial.

Às minhas orientadoras pela confiança e por todo conhecimento compartilhado ao longo da elaboração dessa dissertação.

Ao colega Raphael Verdan pelas análises Microscopia Eletrônica de Varredura, realizadas no Laboratório de Microscopia (Labmi) da Divisão de Metrologia de Materiais do Inmetro.

Ao colega Felipe de Sousa Cunha pelas análises de Fluorescência de Raios X, realizadas no Laboratório de Caracterização de Sólidos do Instituto Senai de Inovação em Biossintéticos (ISI).

Aos técnicos Daiane Santana, Jéssica Machado, Thiago Fagundes, Thiago Chaves da Silva e Rodrigo José França pelas análises de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Termogravimetria, Fluorescência de Raios X e Carbono Orgânico Total, respectivamente, realizadas nas dependências do Instituto de Química da UERJ.

À CAPES pela bolsa concedida para realização desta pesquisa.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigada!

Para os dias bons, gratidão. Para os dias difíceis, fé. Para os dias de saudade,
tempo. Para todos os dias, coragem.

Chico Xavier

RESUMO

GALVÃO, Tatiana Vieira. *Síntese, caracterização e aplicação de materiais à base de ferro em processos de adsorção e fotocatalíticos com o corante Amarelo Reactron*. 2022. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

A indústria têxtil é responsável pela geração de uma considerável carga de efluente, o qual contém uma quantidade diversificada de contaminantes. Sua característica principal é a presença de coloração, devido à incompleta fixação dos corantes durante o tingimento dos tecidos, resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora, e no desequilíbrio dos ambientes aquáticos. Logo, muitos estudos se concentram em desenvolver novas técnicas de tratamento, ou melhorar as tecnologias já existentes, para lidar com os poluentes pouco ou não biodegradáveis e/ou tóxicos, como é o caso dos corantes têxteis. Portanto, o objetivo desse trabalho consistiu na síntese de materiais à base de ferro, por metodologias distintas, avaliando o possível uso desses sólidos como adsorventes e/ou fotocatalisadores na remoção de um corante têxtil. Neste trabalho, foram sintetizados nove materiais através dos métodos de hidrólise de ureia, hidrotérmico e de coprecipitação. Esses materiais foram submetidos a análises de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG) e Fluorescência de Raios X (FRX). Como resultado, verificou-se que foi obtida uma mistura de óxidos, com prevalência de estruturas de óxidos (hematita, magnetita e maghemita), óxi-hidróxido (goethita) e carbonato (siderita) de ferro, exceto por um dos materiais, cuja estrutura predominante foi a do óxido de zinco. A fim de avaliar o desempenho dos sólidos sintetizados na remoção do corante têxtil, foram realizados testes de adsorção, na ausência de radiação, e testes fotocatalíticos, com emprego de radiação visível e ultravioleta. Ambos os testes ocorreram nas mesmas condições reacionais, sendo empregada uma solução aquosa do corante Amarelo Reactron 4 GL. Através das técnicas de Espectrofotometria UV-Vis e análise de Carbono Orgânico Total (COT), foram determinadas as porcentagens de descoloração e de remoção de carbono orgânico, respectivamente, parâmetros utilizados para estimar a eficiência dos materiais. De maneira geral, em termos de adsorção, os materiais promoveram uma remoção significativa do corante Amarelo Reactron. Em contrapartida, o efeito fotocatalítico, tanto na faixa UV quanto na faixa do VIS, não contribuiu expressivamente para o aumento da descoloração. Tratando-se da remoção de matéria orgânica, em geral, nos testes de adsorção, os sólidos sintetizados atingiram resultados expressivos, enquanto o efeito fotocatalítico foi ínfimo frente ao efeito adsorptivo. Dentre os materiais testados, o $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP), cuja estrutura predominante foi a do óxido de zinco, foi o que apresentou o melhor desempenho em ambos os parâmetros, alcançando 100% de descoloramento e cerca de 68% na remoção de COT.

Palavras-chave: Efluentes têxteis. Corantes. Ferro. Adsorção. Fotocatálise.

ABSTRACT

GALVÃO, Tatiana Vieira. *Synthesis, characterization and application of iron-based materials in adsorption and photocatalytic processes with Reactron Yellow dye*. 2022. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

The textile industry is responsible for generating a considerable amount of effluent, which contains a diverse number of contaminants. Its main characteristic is the presence of coloring, due to the incomplete fixation of dyes during the dyeing of fabrics, resulting in toxic effects on fauna and flora, and in the imbalance of aquatic environments. Therefore, many studies focus on developing new treatment techniques, or improving existing technologies, to deal with pollutants that are poorly or non-biodegradable and/or toxic, such as textile dyes. Therefore, the objective of this work consisted in the synthesis of iron-based materials using different methodologies, evaluating the possible use of these solids as adsorbents and/or photocatalysts in the removal of a textile dye. In this work, nine materials were synthesized, whose preparation was based on urea hydrolysis, hydrothermal and coprecipitation methods. These materials were submitted to X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry (TG) and X-Ray Fluorescence (XRF) analyses. As a result, it was found that a mixture of oxides was obtained, with a prevalence of oxide structures (hematite, magnetite and maghemite), oxyhydroxide (goethite) and iron carbonate (siderite), except for one of the materials, whose predominant structure was the zinc oxide. Owing to evaluate the performance of the synthesized solids in the removal of a textile dye, adsorption tests in the absence of radiation were carried out and also photocatalytic tests, under visible and ultraviolet radiation. Both tests were carried out under the same reaction conditions, using an aqueous dye solution of Reactron Yellow 4 GL. Through the techniques of UV-Vis Spectrophotometry and Total Organic Carbon (TOC) analysis, the percentages of discoloration and the organic carbon removal were determined, respectively, parameters used to estimate the efficiency of the materials. In general, in terms of adsorption, the materials promoted a significant removal of the Reactron Yellow dye. On the other hand, the photocatalytic effect, both in the UV and VIS ranges, did not significantly contribute to the increase in discoloration. Regarding the organic matter removal, in the adsorption tests, the synthesized solids reached expressive results, in general, while the photocatalytic effect was negligible compared to the adsorptive effect. Among the materials tested, $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ (PP), whose predominant structure was zinc oxide, showed the best performance in both parameters, reaching 100% of discoloration and about 68% on organic carbon removal.

Keywords: Textile effluents. Dyes. Iron. Adsorption. Photocatalysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Estrutura química do corante Amarelo Reactron 4GL	22
Figura 2 –	Representação esquemática da estrutura da montmorilonita	28
Figura 3 –	Estrutura do grafeno	29
Figura 4 –	Estrutura da quitosana	31
Figura 5 –	Representação da estrutura de um HDL	34
Figura 6 –	Representação esquemática da fotocatalise heterogênea	37
Quadro 1 –	Óxidos-hidróxidos de ferro	47
Figura 7 –	Esquema da estrutura da hematita	48
Figura 8 –	Estrutura da magnetita	49
Figura 9 –	Esquema da estrutura da maghemita	50
Figura 10 –	Estrutura da goethita	51
Figura 11 –	Parte da estrutura cristalina da siderita vista paralelamente ao eixo c	52
Figura 12 –	Estrutura do tipo wurtizita	53
Figura 13 –	Etapas do método HU	58
Figura 14 –	Etapa de mistura e homogeneização dos reagentes, acrescida de borbulhamento de N ₂ - Método HUN	58
Figura 15 –	Etapa de adição e homogeneização dos reagentes, acrescida de borbulhamento de N ₂ - Método PPN	60
Figura 16 –	Unidade reacional	65
Figura 17 –	Difratogramas dos materiais Fe-Al e Fe-Ti com proporção 3:1.....	69
Quadro 2 –	Metodologias de síntese e as respectivas fases cristalinas identificadas nos materiais sintetizados na proporção 3:1	73
Figura 18 –	Difratogramas dos materiais Fe-Al com proporção 2:1	74
Figura 19 –	Difratograma do Zn-Fe	74
Figura 20 –	Micrografias dos materiais Fe-Al e Fe-Ti com proporção 3:1	76
Figura 21 –	Micrografias dos materiais Fe-Al com proporção 2:1	80
Figura 22 –	Micrografia do Zn-Fe	81
Figura 23 –	Espectros no infravermelho dos materiais Fe-Al, Fe-Ti e Zn-Fe	82
Figura 24 –	Espectros no infravermelho dos materiais Fe-Al com proporção 3:1...	83

Figura 25 –	Espectros no infravermelho dos materiais Fe-Ti com proporção 3:1...	85
Figura 26 –	Espectro no infravermelho do Zn-Fe com proporção 3:1.....	86
Figura 27 –	Espectros no infravermelho dos materiais Fe-Al com proporção 2:1....	87
Quadro 3 –	Resumo dos resultados de FTIR	88
Figura 28 –	TG dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN)	94
Figura 29 –	DTG dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN)	95
Figura 30 –	TG dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP), $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2)	98
Figura 31 –	DTG dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP), $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2)	99
Figura 32 –	TG e DTG do $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP)	102
Figura 33 –	TG dos materiais $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT)	104
Figura 34 –	DTG dos materiais $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT)	104
Figura 35 –	Lâmpada com emissão de radiação na região visível	146
Figura 36 –	Curva de calibração do corante Amarelo Reactron 4 GL	147
Figura 37 –	Micrografias, em ampliação máxima (100.000 x), dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP)	148
Figura 38 –	Teste de adsorção	149
Figura 39 –	Teste fotocatalítico - radiação visível	150
Figura 40 –	Teste fotocatalítico - radiação ultravioleta	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Materiais sintetizados pelo método HUN	59
Tabela 2 –	Materiais sintetizados pelo método PP	59
Tabela 3 –	Regiões de perda de massa dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN)	96
Tabela 4 –	Regiões de perda de massa dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP), $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2)	100
Tabela 5 –	Regiões de perda de massa do $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP)	102
Tabela 6 –	Regiões de perda de massa dos materiais $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT)	105
Tabela 7 –	Comparação entre as razões molares experimentais e as razões molares nominais - métodos HU e HUN	106
Tabela 8 –	Comparação entre as razões molares experimentais e as razões molares nominais – método PP	107
Tabela 9 –	Comparação entre a razão molar experimental e a razão molar nominal – $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP)	108
Tabela 10 –	Comparação entre as razões molares experimentais e as razões molares nominais – métodos PPN e HDT	109
Tabela 11 –	Percentual de descoloração do corante Amarelo Reactron obtido nos testes de fotólise, adsorção e fotocátalise com as radiações visível (VIS) e ultravioleta (UV)	110
Tabela 12 –	Percentual de remoção de matéria orgânica do corante Amarelo Reactron obtido nos testes de fotólise, adsorção e fotocátalise com as radiações visível (VIS) e ultravioleta (UV)	118
Tabela 13 –	Absorvância (424 nm) em função da concentração do corante	147

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CI	<i>Colour Index</i>
COT	Carbono Orgânico Total
DRX	Difração de Raios X
DTG	Termogravimetria Derivativa
e ⁻	Elétron
e ⁻ /h ⁺	Pares elétron-lacuna
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier
h ⁺	Lacuna
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
HDT	Hidrotérmico
HU	Hidrólise da Ureia
HUN	Hidrólise da Ureia com borbulhamento de nitrogênio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PP	Coprecipitação
PPN	Coprecipitação com borbulhamento de nitrogênio
pzc	Ponto de carga zero
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
	OBJETIVOS	18
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1.1	Corantes na indústria têxtil	19
1.2	Adsorção no tratamento de efluentes	22
1.2.1	<u>Fenômeno de adsorção</u>	23
1.2.2	<u>Fatores que afetam a adsorção</u>	24
1.2.3	<u>Adsorventes empregados na remoção de corantes em efluentes</u>	25
1.2.3.1	Carvão ativado	25
1.2.3.2	Argila	27
1.2.3.3	Grafeno	29
1.2.3.4	Quitosana	30
1.2.3.5	Óxidos metálicos	32
1.2.3.6	Hidróxidos duplos lamelares	33
1.3	Fotocatálise no tratamento de efluentes	36
1.3.1	<u>Fatores que afetam o processo fotocatalítico</u>	37
1.3.2	<u>Fotocatalisadores empregados na remoção de corantes em efluentes</u>	39
1.3.2.1	Dióxido de titânio (TiO ₂)	39
1.3.2.2	Óxido de zinco (ZnO)	40
1.3.2.3	Óxidos de ferro	42
1.3.2.4	Materiais de perovskita	43
1.3.2.5	Materiais à base de carbono	44
1.3.2.6	Estruturas metal-orgânicas	45
1.4	Compostos à base de ferro	46
1.4.1	<u>Óxidos de ferro</u>	46
1.4.1.1	Hematita	47
1.4.1.2	Magnetita	49
1.4.1.3	Maghemita	50
1.4.1.4	Goethita	50
1.4.2	<u>Siderita</u>	51

1.5	Óxido de zinco	52
1.6	Principais metodologias de síntese de compostos multimetálicos	54
1.6.1	<u>Método hidrotérmico</u>	54
1.6.2	<u>Método de coprecipitação</u>	55
1.6.3	<u>Método de hidrólise da ureia</u>	56
2	MATERIAIS E MÉTODOS	57
2.1	Metodologias de síntese	57
2.1.1	<u>Hidrólise da Ureia (HU)</u>	57
2.1.2	<u>Hidrólise da Ureia com borbulhamento de nitrogênio (HUN)</u>	57
2.1.3	<u>Coprecipitação (PP)</u>	59
2.1.4	<u>Coprecipitação com borbulhamento de nitrogênio (PPN)</u>	60
2.1.5	<u>Hidrotérmico (HDT)</u>	61
2.2	Caracterização dos materiais sintetizados	61
2.2.1	<u>Difração de Raios X (DRX)</u>	61
2.2.2	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	62
2.2.3	<u>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</u>	62
2.2.4	<u>Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivativa (DTG)</u>	63
2.2.5	<u>Fluorescência de Raios X (FRX)</u>	63
2.3	<u>Testes de adsorção e fotocatalíticos</u>	64
2.3.1	<u>Espectrofotometria UV-Vis</u>	65
2.3.2	<u>Carbono Orgânico Total (COT)</u>	66
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
3.1	Difração de Raios X (DRX)	68
3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
3.3	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	81
3.4	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivativa (DTG)	93
3.5	Fluorescência de Raios X (FRX)	105
3.6	Avaliação da adsorção e da fotocatalise por Espectrofotometria UV-Vis	110
3.7	Avaliação da adsorção e da fotocatalise através da análise de Carbono Orgânico Total (COT)	117

CONCLUSÕES	122
SUGESTÕES	125
REFERÊNCIAS	127
APÊNDICE A – Espectro da radiação gerada pela lâmpada OSRAM 125 W	146
APÊNDICE B – Dados da curva de calibração do corante Amarelo Reactron 4 GL	147
APÊNDICE C – Detalhamento de imagens a partir da técnica de MEV	148
APÊNDICE D – Perfis espectrofotométricos do corante Amarelo Reactron 4 GL	149

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil, apesar de sua importância econômica, é classificada como uma das mais poluidoras do mundo. O uso excessivo de água a coloca na segunda posição como a maior consumidora, a nível mundial, chegando a utilizar 10% do abastecimento industrial total. Além disso, é responsável por 20% da poluição global da água residual industrial (FEBRATEX GROUP, 2021), gerando grandes volumes de efluentes oriundos, principalmente, das etapas de tingimento e beneficiamento têxtil, as quais são ricas em aditivos químicos, especialmente, em corantes. Esses efluentes altamente tóxicos, quando não recebem o tratamento adequado antes de serem lançados em corpos d'água, podem causar sérios prejuízos à vida aquática e à saúde humana.

Dessa forma, há uma busca constante pelo desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes contendo corantes, bem como pelo aprimoramento ou associação entre as técnicas já existentes. Dentre as técnicas mais comumente utilizadas, tem-se os processos de adsorção, oxidação fotocatalítica, coagulação/floculação, separação por membranas, entre outros. No entanto, a escolha da metodologia a ser empregada deve levar em conta fatores como a eficiência operacional, gastos energéticos e econômicos (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

A aplicação do método de adsorção na remoção de corantes tem se mostrado bastante viável economicamente, além de possibilitar a completa remoção desse contaminante sem acarretar a formação de nenhum subproduto tóxico (DILARRI et al., 2016; ZANONI; YAMANAKA, 2016). Entretanto, o seu uso pode ser impossibilitado nos casos em que haja a necessidade de degradação da molécula poluente em elementos sem toxicidade. Neste caso, os Processos Oxidativos Avançados se destacam, particularmente, a fotocatalise heterogênea (FLORES, 2012; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

Uma grande variedade de materiais vem sendo estudada para aplicação em processos adsorptivos, sendo o uso do carvão ativado já bastante disseminado, em função de sua elevada área específica e porosidade, além de seu bom desempenho na adsorção de moléculas de corantes catiônicos e ácidos (ZANONI; YAMANAKA,

2016). Em contrapartida, esses materiais, quando comercializados, apresentam alto custo.

Dentre os materiais mais utilizados na fotocatalise pode-se citar o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO). Ambos possuem como vantagens seu baixo custo, o fato de não serem nocivos ao meio ambiente, estabilidade em soluções aquosas e fotoquímica, no caso do TiO_2 , e estabilidade térmica e química, no caso do ZnO (PASCOAL et al., 2007; RAJAITHA et al., 2022). No entanto, o TiO_2 tem sua aplicação restrita à faixa de radiação ultravioleta (RAJAITHA et al., 2022). Já o ZnO , apesar de ser utilizado em vários estudos de degradação de corantes, apresenta uma alta taxa de recombinação elétron-lacuna, o que acaba por prejudicar seu desempenho fotocatalítico (CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 2019; RAJAITHA et al., 2022). Por este motivo, esses materiais têm sido sintetizados de forma a tentar reduzir a taxa de recombinação elétron-lacuna do ZnO em processos fotocatalíticos, por meio da dopagem com metais de transição e alcalinos, por exemplo, que podem levar a uma redução da energia de band gap e melhorar a separação entre elétrons e lacunas fotogerados (ULLAH; DUTTA, 2008; GUERRA, 2009).

Materiais à base de ferro têm sido estudados nos últimos anos, em especial os óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos de ferro, sobretudo na forma de compósitos, em função de sua aplicabilidade no tratamento de águas contaminadas, atuando, inclusive, como adsorventes e como fotocatalisadores (MAGALHÃES, 2008; ASUHA et al., 2010; IRAM et al., 2010; AL-ABDALLAT et al., 2019; MURARO et al., 2020; DUBEY et al., 2021).

Logo, avanços nas pesquisas envolvendo materiais à base de ferro podem levar ao surgimento de novos sistemas de adsorção e fotocatalíticos, proporcionando o desenvolvimento de metodologias de despoluição cada vez mais eficientes, de baixo custo e que não sejam prejudiciais ao meio ambiente.

OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar materiais à base de ferro, por diferentes metodologias, e investigar os seus desempenhos na adsorção e na fotodegradação de um corante têxtil.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar materiais à base de ferro, combinados com Al, Ti ou Zn, por metodologias distintas, a fim de verificar o possível uso desses sólidos como adsorventes e/ou fotocatalisadores;

- Determinar as propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados, pelas técnicas de DRX, MEV, FTIR, TG e FRX;

- Avaliar o desempenho destes sólidos em processos de adsorção e fotocatalíticos, visando a remoção do corante têxtil Amarelo Reactron 4 GL, presente em solução aquosa, por meio das análises de Espectrofotometria e COT.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Corantes na indústria têxtil

A indústria têxtil existe há quase 200 anos no Brasil e, em 2019, obteve uma produção média de 1,2 milhão de toneladas. O país ocupa a quinta posição dentre os maiores produtores têxteis do mundo. Trata-se da maior e mais completa cadeia têxtil do Ocidente, que abrange desde a plantação de algodão, por exemplo, para a produção de fibras, passando pelas etapas de fiação, tecelagem, beneficiamento, confecção e varejo (ABIT, 2019).

Apesar do Brasil possuir um segmento têxtil bastante competitivo no mercado mundial, representando uma parte importante da economia do país, ainda não se observa a sedimentação de uma cultura de responsabilidade ambiental com relação aos descartes de resíduos. Este setor industrial é responsável por consumir um elevado volume de água, especialmente nas etapas de tinturaria e acabamento. Consequentemente, acaba por gerar um volume considerável de efluente, por volta de 50 a 100 L por quilo de tecido produzido (ARSLAN-ALATON et al., 2008).

A etapa de tingimento pode ser considerada a mais crítica, do ponto de vista ambiental, tendo em vista que sua fase final consiste na realização de lavagens para a remoção do excesso de corante não fixado à fibra têxtil. Estima-se que cerca de 10 a 20% dos corantes sejam perdidos nesta etapa. Logo, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes caracterizam-se por serem moléculas de difícil degradação devido a sua estrutura química complexa, podendo ser composta por anéis aromáticos, grupos sulfônicos, grupos aminas e azos, íons metálicos. Essa complexidade estrutural também é capaz de inibir a ação de micro-organismos, o que diminui ainda mais as chances destes compostos serem degradados de forma natural no ambiente (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2018).

Estações de tratamento de efluentes convencionais não são capazes de tratar de maneira adequada a água residuária proveniente de indústrias têxteis, especialmente no que diz respeito à remoção de cor, tendo em vista que o tempo em

que este rejeito permanece nas etapas de tratamento primário e secundário é muito curto (ROBINSON et al., 2001). O lançamento desses efluentes ricos em corantes em corpos receptores, sem o devido tratamento, afeta intensamente a incidência da radiação solar nas regiões mais profundas, prejudicando a atividade fotossintética, o que resulta na queda da concentração de oxigênio dissolvido no ambiente aquático, causando efeitos tóxicos agudos na flora e fauna (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016). Inclusive, corantes azo (um dos mais usados pelas indústrias têxteis) também provocam alterações em termos de carbono orgânico total, e certas classes de corantes podem ser carcinogênicas e/ou mutagênicas (KUNZ et al., 2002).

No Brasil, ainda não há uma legislação que estabeleça limites para padrões de cor de efluentes e águas relacionadas às indústrias têxteis. No entanto, a partir da Resolução CONAMA 357/2005, Art.15-III e Art.16-I, pode-se dizer que, não havendo padrões estabelecidos, deve-se seguir os destinados à classe em que os corpos d'água estiverem enquadrados. Sendo assim, para corpos hídricos de água doce categorizados como Classe 2 e Classe 3, o valor aceitável de cor real ou verdadeira seria de até 75 mg Pt/L (CONAMA, 2005).

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos complexos que, quando aplicados às fibras têxteis, têm a habilidade de conferir cor. Sua classificação pode ser baseada na estrutura química, mais especificamente no grupo cromóforo que constitui o corante, sendo este responsável por atribuir a coloração, ou através do modo pelo qual é fixado à fibra têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Dentre a diversidade de corantes sintéticos disponíveis no mercado de têxteis, com relação à classificação orientada pela sua estrutura química, os azocorantes (grupo cromóforo do tipo azo) são os mais utilizados nos processos de tingimento de fibras, apesar de sua elevada toxicidade e persistência no meio ambiente.

Os corantes azo são moléculas que apresentam um ou mais grupamentos (-N = N-) como grupo cromóforo, os quais encontram-se geralmente ligados a pelo menos um grupo aromático (benzeno ou os anéis de naftaleno), mas que também podem estar ligados a grupos aromáticos heterocíclicos ou grupos alifáticos. A cisão do grupo -N = N- leva à descoloração de corantes azo (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Quanto à classificação que leva em consideração o modo de fixação à fibra têxtil, vale destacar o grupo dos corantes reativos, largamente empregados em escala mundial (KUNZ et al., 2002). Os corantes reativos mais utilizados contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos. Essa classe caracteriza-se por possuir

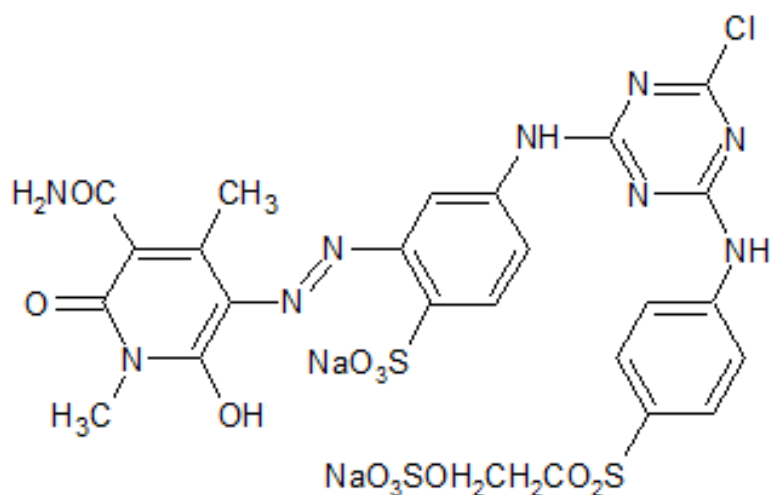
grupos químicos reativos (grupos eletrofílicos) que reagem com os principais sítios de ligação da fibra através da formação de ligações covalentes, as quais conferem estabilidade à cor do tecido tingido. Além disso, características como uma elevada solubilidade em água e etapas simples envolvendo o estágio de tingimento fazem com que a indústria têxtil empregue amplamente essa classe de corantes em seus processos (GUARATINI; ZANONI, 2000). Entretanto, a alta solubilidade em água também acaba por tornar-se um fator negativo. Aliado ao fato de apresentarem baixos níveis de fixação nas fibras, boa parte dos corantes reativos é perdida no banho de tingimento, gerando resíduos com elevada concentração destas substâncias (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

A nível industrial, até o momento, é inviável inutilizar ou substituir o uso de corantes, pois trata-se de uma matéria-prima essencial para o segmento têxtil, o qual tem valor econômico bastante expressivo no cenário brasileiro e mundial. Portanto, o desenvolvimento de processos eficientes e com uma boa relação custo-benefício, que promovam a completa degradação ou a transformação desses compostos altamente recalcitrantes e tóxicos em moléculas biodegradáveis ou menos ofensivas aos organismos a elas expostos, ainda representa um desafio. Diante disso, diversas técnicas de tratamento vêm sendo estudadas no intuito de atenuar os danos causados pelo lançamento desses resíduos em corpos d'água (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2018).

Este trabalho fundamentou-se no uso do corante reativo Amarelo Reactron 4GL (CI: *Reactive Yellow 160*), ainda pouco estudado no que diz respeito à sua remoção por processo de adsorção ou fotocatalítico. A sigla CI (*Colour Index*) refere-se ao padrão publicado por *The Society of Dyers and Colourists* em conjunto com a *Association of Textile Chemists and Colorists*, sendo utilizado para classificar os corantes de acordo com o modo pelo qual eles são fixados à fibra (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Na Figura 1 encontra-se representada a estrutura do corante Amarelo Reactron 4GL, sendo constituída por enxofre e nitrogênio, além de anéis benzênicos, cloro e nitrogênio como heteroátomo em anéis cíclicos.

Figura 1 – Estrutura química do corante Amarelo Reactron 4GL



Fonte: NATH et al., 2016.

1.2 Adsorção no tratamento de efluentes

Na literatura, podem-se encontrar muitos estudos que abordam diferentes formas de tratamento de efluentes têxteis. Porém, nenhum se mostra totalmente eficaz, muitas vezes necessitando de associações com outras técnicas para alcançar resultados satisfatórios. Isso pode fazer com que se tornem inviáveis devido ao alto custo gerado. Dessa forma, muitos trabalhos concentram-se em desenvolver novas técnicas de tratamento, ou em melhorar as tecnologias já existentes, para lidar com os poluentes pouco ou não biodegradáveis e/ou tóxicos, como é o caso dos corantes têxteis (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2018).

As principais técnicas citadas na literatura que são empregadas na descoloração de águas residuais tratam, principalmente, de processos de coagulação/floculação, adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, dentre outros. Esses processos já foram descritos em outra dissertação do PPGEQ/UERJ (BERGAMINI, 2007).

O método de coagulação tem sido um dos métodos convencionais mais utilizados na remoção de cor e tratamento de efluentes de uma série de atividades

industriais. O tratamento consiste, basicamente, em processos de coagulação e flotação, sendo capaz de remover partículas coloidais, turbidez e bactérias. No entanto, alguns corantes não podem ser tratados por essa técnica, especialmente os catiônicos, já que não possuem a capacidade de coagular. A técnica de coagulação/floculação apresenta como desvantagem a geração de uma quantidade considerável de lodo tóxico. Também há relatos de reaparecimento da cor em etapas posteriores do tratamento, além de levar ao aumento de sólidos totais dissolvidos (JOSHI; BANSAL; PURWAR, 2004).

O uso de métodos adsorptivos para remoção de corantes sintéticos tem se mostrado cada vez mais comum, devido a sua eficiência quando comparado aos métodos convencionais, e por se apresentarem economicamente viáveis já que muitas vezes é proposto o uso de suportes sólidos de baixo custo, inclusive de resíduos (ZANONI; YAMANAKA, 2016). O fato de ser possível a remoção total do contaminante de corpos d'água, sem geração de nenhum subproduto tóxico, é uma das principais vantagens da adsorção (DILARRI et al., 2016).

1.2.1 Fenômeno de adsorção

A adsorção é um fenômeno espontâneo que consiste na transferência de moléculas presentes em uma fase fluida (adsorvato) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente), promovida pela existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Essas forças podem ser de natureza química ou física. Interações químicas podem ocorrer por meio de ligações iônicas ou covalentes entre o adsorvente e o adsorvato, sendo este processo conhecido como quimissorção. Já com relação às interações físicas, denominadas fisissorção, as moléculas ou átomos se aderem à superfície do adsorvente, principalmente, a partir de forças de van der Waals, que são interações intermoleculares fracas, o que faz com que a fisissorção seja um processo reversível.

1.2.2 Fatores que afetam a adsorção

A adsorção é diretamente influenciada por fatores como pressão (para adsorvatos gasosos) ou concentração (para adsorvatos líquidos), temperatura, área da superfície do adsorvente e diâmetro da molécula do adsorvato. Compostos com diâmetros reduzidos têm maior facilidade em difundir-se para o interior do sólido (FURLAN, 2008). Inclusive, a escolha do adsorvente é fundamental para a eficiência do processo de adsorção, pois cada adsorvente interage de maneira singular com o adsorvato (SARMA et al., 2008).

Um dos fatores que mais afetam a capacidade do adsorvente no tratamento de águas residuais é o pH da solução. A variação do pH leva à variação do grau de ionização da molécula adsorvativa e das propriedades da superfície do adsorvente (NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2009). O parâmetro que é comumente empregado para avaliar a influência do pH é o ponto de carga zero (sigla pzc, em inglês), que corresponde ao pH no qual a carga superficial do adsorvente é zero. O valor do pH é usado para descrever o pzc apenas para sistemas em que H^+/OH^- são os íons determinantes de potencial. Neste caso, quando o pH da solução é menor do que o pH_{pzc} do adsorvente, a superfície deste ficará carregada positivamente (presença de H^+), favorecendo a adsorção de corante aniônico, enquanto que, se o pH da solução for maior do que o pH_{pzc} do adsorvente, a superfície do material ficará carregada negativamente (presença de OH^-), favorecendo a adsorção de corante catiônico (LIU, W. et al., 2012).

A concentração inicial do adsorvato também tem relação direta com a capacidade de adsorção. Em geral, a porcentagem de remoção do adsorvato diminui com o aumento de sua concentração inicial devido à saturação dos locais de adsorção na superfície do adsorvente. Porém, em alguns casos, concentrações iniciais elevadas poderão levar a um aumento da capacidade do adsorvente, e isso pode estar relacionado à alta força motriz da transferência de massa a uma alta concentração inicial de adsorvato (BULUT; AYDIN, 2006).

O efeito da temperatura é outro parâmetro significativo do mecanismo de adsorção. A adsorção ocorre de forma espontânea ($\Delta G < 0$), levando a uma diminuição da entropia do sistema ($\Delta S < 0$), sendo um processo exotérmico ($\Delta H < 0$),

o que pode ser verificado através da equação termodinâmica: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Portanto, ocorre a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, salvo em casos específicos, como por exemplo, quando o adsorvato é viscoso, o que dificulta sua penetração nos poros do material. Nestes casos, temperaturas mais elevadas levam à diminuição da viscosidade do adsorvato, facilitando sua penetração no adsorvente, aumentando, então, a adsorção (SALLEH et al., 2011).

1.2.3 Adsorventes empregados na remoção de corantes em efluentes

O uso da adsorção na remoção de corantes presentes em efluentes têxteis tem sido abordado em diversos trabalhos. Tal fato deve estar relacionado à possibilidade de recuperação do corante na forma concentrada e, principalmente, à perspectiva de reutilização do material adsorvente no processo, o que representa uma grande vantagem em termos econômicos e de sustentabilidade. Logo, uma imensa gama de materiais vem sendo explorada como candidatos a adsorventes, alguns já bem conhecidos, outros recentemente abordados, tais como carvão ativado, argila, grafeno, quitosana, óxidos metálicos, hidróxidos duplos lamelares, dentre outros.

1.2.3.1 Carvão ativado

Apesar da utilização do carvão ativado como adsorvente já ser um tema bastante discutido na literatura, seu uso ainda continua sendo abordado em muitos estudos recentes, porém com inovações em termos de formas de obtenção e associação a outros materiais.

O emprego do carvão ativado é bastante difundido em virtude de suas características físicas e químicas, elevada área específica e grande porosidade. Apresenta boa efetividade na adsorção de moléculas de corantes catiônicos e ácidos, porém menor eficiência em relação aos corantes diretos e reativos, por exemplo

(ZANONI; YAMANAKA, 2016). Entretanto, carvões ativados comerciais apresentam alto custo.

A obtenção de carvão ativado a partir de precursores alternativos tornou-se uma área de interesse por resultar em materiais de menor custo de produção e mais eficientes na remoção de moléculas contaminantes de efluentes. Muitos precursores podem ser obtidos a partir de rejeitos industriais, como resíduos à base de petróleo, ossos de animais, casca de coco, linhito, bagaço de cana de açúcar, madeira e resíduos agroindustriais. O alto teor de carbono desses materiais é o que os torna adequados para uso como adsorventes. Inclusive, acaba por agregar valor comercial a esses produtos que, de outra forma, exigiriam gastos adicionais para seu descarte (WONG et al., 2018).

O carvão ativado derivado de resíduo biológico é sintetizado a partir da carbonização da biomassa, seguido da etapa de ativação física ou química.

Inam et al. (2017) sintetizaram carvão ativado a partir de casca de banana para remoção do corante azul de metileno de um efluente simulado. A ativação foi realizada pelo método químico, utilizando ácido sulfúrico. Segundo os autores, a boa capacidade de adsorção do carvão ativado (47,3 mg/g), relacionada à sua elevada área específica e à presença de mesoporos, refletiram no bom desempenho deste material no processo de adsorção, sugerindo a possibilidade de aplicá-lo no tratamento de águas residuais industriais.

García et al. (2017) empregaram resíduos provenientes de moinhos de óleo de palma (casca de palmiste (PKS)) na preparação de carvões ativados, os quais foram testados na adsorção do azul de metileno. Os adsorventes foram sintetizados utilizando cloreto de zinco (ZnCl_2) como agente ativador. A amostra preparada na proporção 1:1 (PKS: ZnCl_2) e carbonizada a 550°C apresentou a maior capacidade de adsorção (225,3 mg/g de adsorvente), resultante de sua elevada área específica e microporosidade. Os experimentos cinéticos mostraram que remoções acima de 90% foram alcançadas após quatro horas de contato, em todos os casos. De acordo com os pesquisadores, o estudo constatou a efetividade da biomassa como adsorvente na remoção de corantes.

1.2.3.2 Argila

As argilas, ou argilominerais, são minerais de estrutura cristalina lamelar, formados por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, constituídos por folhas tetraédricas de SiO_4 , ordenados hexagonalmente, condensados com folhas na forma de octaedros de metais bi e trivalentes. São largamente empregadas no setor agrícola e nas indústrias de cerâmica, cosméticos, petrolífera, tintas, entre outras. Contudo, seu uso como adsorvente em atividades que envolvem a clarificação de óleos, o tratamento de águas residuais e a sorção de agroquímicos vem se destacando nos últimos anos (DUARTE-NETO et al., 2014; FERREIRA, 2014).

Dentre as argilas utilizadas como adsorventes de corantes, tanto catiônicos quanto aniônicos, destacam-se as esmectitas, devido, principalmente, a sua grande área específica, elevada capacidade de troca catiônica, baixo custo, grande abundância e estabilidade química (DUARTE-NETO et al., 2014).

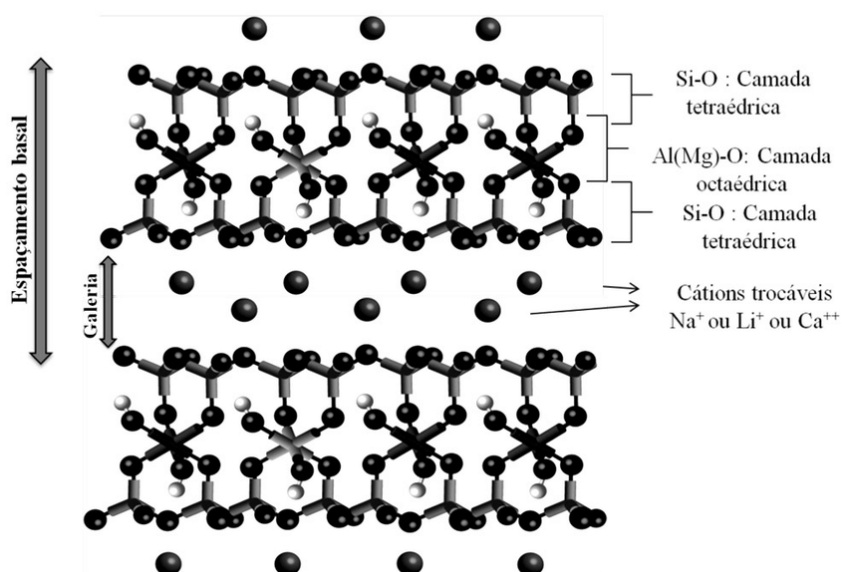
O termo bentonita é utilizado para nomear um material com alto teor de montmorilonita, um argilomineral do grupo das esmectitas. Bentonitas têm a capacidade de expandir várias vezes o seu volume, quando em contato com a água (LUZ; LINS, 2008).

As montmorilonitas são formadas por camadas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina. Essas folhas são unidas entre si por átomos de oxigênio comum a ambas, conforme representado na Figura 2 (LAOUTID et al., 2009).

Dotto et al. (2016) investigaram o uso da argila do tipo bentonita associada à quitosana na remoção dos corantes aniônico (vermelho de amaranth (sigla AR, em inglês)) e catiônico (azul de metileno (sigla MB, em inglês)) de efluentes. Os autores verificaram que o compósito híbrido quitosana/bentonita apresentava uma estrutura heterogênea, com boas propriedades mecânicas e intumescentes, o que facilita a separação de fases após a adsorção. A adsorção foi favorecida em pH 2 para AR e em pH 10 para MB. Já as capacidades máximas de adsorção foram de 362,1 mg/g para AR e 496,5 mg/g para MB. O processo de adsorção foi espontâneo e exotérmico. Além disso, obtiveram sucesso na reutilização do adsorvente, para

ambos os corantes, o qual manteve sua capacidade de adsorção. De acordo com os pesquisadores, esses resultados demonstraram que o composto quitosana/bentonita é um adsorvente capaz de remover corantes aniônicos e catiônicos, além de possuir potencial de reutilização.

Figura 2 - Representação esquemática da estrutura da montmorilonita



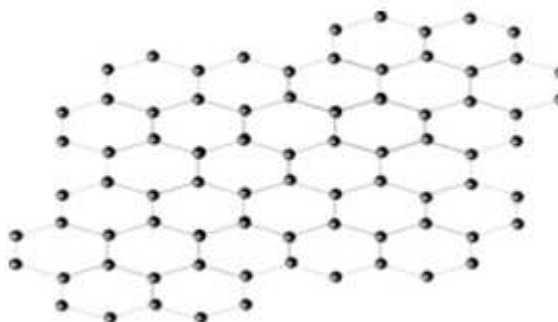
Fonte: BARBOSA et al., 2012.

Ouachtak et al. (2020) testaram um composto magnético de montmorilonita e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizado pelo método de coprecipitação, na adsorção do corante Rodamina B (corante catiônico). Segundo os autores, os resultados experimentais mostraram que a eficiência da adsorção dependia muito da dosagem do adsorvente, do tempo de contato e do pH da solução. A quantidade máxima adsorvida de corante foi de 209,20 mg/g, e o estudo cinético indicou que o equilíbrio da adsorção foi atingido após 25 minutos.

1.2.3.3 Grafeno

O grafeno é um material derivado do grafite, composto por uma rede bidimensional de átomos de carbono, com hibridação sp^2 , ligados entre si, formando uma estrutura hexagonal semelhante a favos de mel, ilustrada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura do grafeno



Fonte: CHOI et al., 2010.

Dentre as amplas possibilidades de aplicações, destaca-se seu alto desempenho como adsorvente, principalmente, devido à sua área específica bastante considerável, em torno de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ (VO et al., 2020).

Não só o grafeno, mas também o óxido de grafeno, caracterizado pela presença de grupos funcionais oxigenados, e o óxido de grafeno reduzido, têm sido aplicados em processos de adsorção envolvendo corantes tóxicos.

Gupta e Khatri (2017) relataram a remoção eficiente do corante verde malaquita de soluções aquosas, com diferentes concentrações, através do uso de óxido de grafeno reduzido (rGO). O rGO exibiu uma capacidade de adsorção de até $476,2 \text{ mg/g}$. A adsorção do corante foi significativamente influenciada pelo pH, indicando que o processo não é favorecido em valores de pH ácido devido ao aumento na concentração de íons H^+ . Os parâmetros termodinâmicos sugeriram que a

adsorção era um processo espontâneo e endotérmico. Conforme relato dos autores, esses resultados apontaram o potencial do rGO para remoção eficiente de corantes catiônicos no tratamento de águas residuais.

Estudos mostraram melhoras na adsorção quando o grafeno é associado a nanomateriais, devido ao fato desses materiais possuírem uma maior relação área/volume (UPADHYAY; SOIN; ROY, 2014).

Calimli et al. (2020) descreveram o uso de nano-adsorventes à base de Ni, suportados em óxido de grafeno reduzido (Ni@rGO), para remover o corante azul de metileno (MB) de soluções aquosas. Os experimentos de adsorção foram realizados em um banho ultrassônico. A capacidade máxima de adsorção foi de 946,12 mg/g, indicando que o nano-adsorvente Ni@rGO sintetizado é um material altamente eficaz para a remoção de MB sob irradiação ultrassônica. A análise termodinâmica indicou que a adsorção não ocorreu espontaneamente e que se tratava de um evento endotérmico.

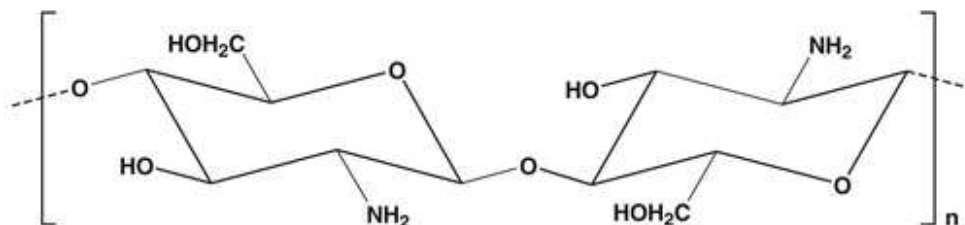
1.2.3.4 Quitosana

A quitosana (poli- β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose), cuja estrutura está representada na Figura 4, é um polissacarídeo nitrogenado obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina. A quitina (poli- β -(1 $\rightarrow$ 4)-N-acetil-D-glucosamina) pode ser caracterizada como um dos biopolímeros naturais mais abundantes, sendo encontrada nos meios marinhos, podendo ser extraída do exoesqueleto de crustáceos ou cartilagens de moluscos, cutículas de insetos e paredes celulares de microrganismos (KYZAS; BIKARIS, MITROPOULOS, 2017; VAKILI et al., 2014).

Este composto mostra-se promissor não apenas por suas propriedades físicas (estrutura macromolecular, não toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixo custo) mas também devido ao seu potencial de adsorção. Foi relatado que diferentes corantes são efetivamente removidos pela quitosana ou por modificações deste biopolímero (KYZAS; BIKARIS, MITROPOULOS, 2017; VAKILI et al., 2014).

O grau de desacetilação afeta a capacidade de adsorção da quitosana. Quanto maior a presença de grupos amino, maior será o grau de desacetilação, levando ao aumento da capacidade de adsorção de corantes (VAKILI et al., 2014).

Figura 4 - Estrutura da quitosana



Fonte: KYZAS; BIKIARIS; MITROPOULOS, 2017.

A quitosana é insolúvel em água, soluções alcalinas e solventes orgânicos devido às ligações de hidrogênio entre suas moléculas. No entanto, a solubilidade em soluções ácidas devido à protonação de seus grupos amina, baixa resistência mecânica e baixa área superficial, limitam o desempenho desse material no processo de adsorção. Isso fez com que pesquisadores estudassem formas de modificar a molécula de quitosana para melhorar a eficiência da remoção de corantes (VAKILI et al., 2014).

A modificação da molécula de quitosana pode ser feita através da inserção de grupos funcionais, o que aumenta o número de locais de adsorção e, consequentemente, a capacidade de adsorção, ou por meio de reações de reticulação, unindo as cadeias macromoleculares entre si. Porém, a reticulação diminui ligeiramente a capacidade de adsorção, pois alguns grupos funcionais de quitosana (grupos amina ou hidroxila) ligados ao reticulador ficam impedidos de interagir com o poluente (KYZAS; BIKARIS, MITROPOULOS, 2017).

Yu, Wang e Cui (2019) sintetizaram um composto magnético à base de quitosana (CTS), SnO₂ e Fe₃O₄, por emulsificação água em óleo, para adsorver o corante aniônico vermelho reativo brilhante (sigla RBR, em inglês) presente em solução aquosa. Comparado ao adsorvente CTS@Fe₃O₄, o CTS@SnO₂@Fe₃O₄ apresentou melhor desempenho, com capacidade de adsorção máxima de 981,23 mg/g, em pH 2, indicando que a introdução de SnO₂ foi benéfica para a adsorção. A avaliação dos parâmetros termodinâmicos revelou que o processo de adsorção foi espontâneo e endotérmico. Além disso, as partículas de CTS@SnO₂@Fe₃O₄ foram

facilmente separadas (magneticamente) da solução aquosa, e puderam ser reutilizadas por até cinco vezes após a reciclagem. Em suma, segundo os autores, o CTS@SnO₂@Fe₃O₄ provou ser um adsorvente eficiente e promissor para a remoção do corante devido à sua maior capacidade de adsorção em comparação com outros adsorventes.

Nga, Chau e Viet (2020) desenvolveram um filme multifuncional à base de quitosana (CS) combinado com MgO, em escala nano, para remoção do corante têxtil reativo azul 19 (sigla RB 19, em inglês). Os resultados mostraram que o desempenho de adsorção sobre o filme CS/MgO foi fortemente dependente de fatores como concentração de adsorvente, tempo de contato, pH, concentração inicial de corante. O tempo ideal de contato para remoção da RB 19 foi de 120 minutos, menor do que o exigido por outros adsorventes CS. Além disso, as capacidades máximas de adsorção do adsorvente foram elevadas, 408,16, 485,43 e 512,82 mg/g a 18, 28 e 38°C, respectivamente.

1.2.3.5 Óxidos metálicos

Diversos estudos abordam o uso de óxidos puros e óxidos mistos metálicos na adsorção de corantes têxteis.

Singh et al. (2017) investigaram o emprego de um nanocompósito à base de óxidos de Fe-Mn-Zr na remoção dos corantes presentes em uma solução, sendo eles alaranjado de metila (sigla MO, em inglês) e eosina amarela (sigla EY, em inglês). As condições ideais para adsorção dos corantes foram observadas em pH 3,0, concentração de adsorvente de 0,45 g/L, tempo de contato de 62 minutos, concentrações iniciais de 11,0 e 25,0 mg/L de MO e EY, respectivamente. Em condições ótimas, o adsorvente preparado mostrou-se altamente eficiente, com porcentagem de remoção de 99,26% para MO e 99,55% para EY. As capacidades máximas de adsorção foram de 196,07 e 175,43 mg/g para os corantes MO e EY, respectivamente, sendo, de acordo com os autores, superior aos resultados obtidos para muitas nanopartículas constituídas de um único óxido metálico.

Ge et al. (2018) prepararam nanocompósitos de Fe@MgO, com estrutura do tipo casca-núcleo (núcleo de Fe recoberto por camada de MgO), pelo método de

precipitação-calcinação, empregando-os na remoção de íons de metais pesados e corantes presentes em solução aquosa. Os materiais apresentaram excelentes propriedades, como alta área específica, e capacidade máxima de adsorção de 6947,9 mg/g para o corante alaranjado de metila. Logo, com base nos resultados e segundo os pesquisadores, os nanocompósitos de Fe@MgO parecem ter alto potencial de remediação ambiental para remoção de corantes.

Ma et al. (2018) sintetizaram um composto de $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ com estrutura núcleo-casca, para adsorção do corante Cl *Basic Violet 3* (BV). O compósito apresentou uma área específica elevada e estrutura mesoporosa. Estudos termodinâmicos revelaram um processo de adsorção espontâneo e endotérmico. A adsorção máxima foi de 398,41 mg/g, com taxa de remoção de corante superior a 99% no tempo de equilíbrio. Além disso, o adsorvente apresentou boa capacidade de reutilização após cinco ciclos sucessivos de adsorção-dessorção, mostrando-se um material promissor no campo da purificação ambiental.

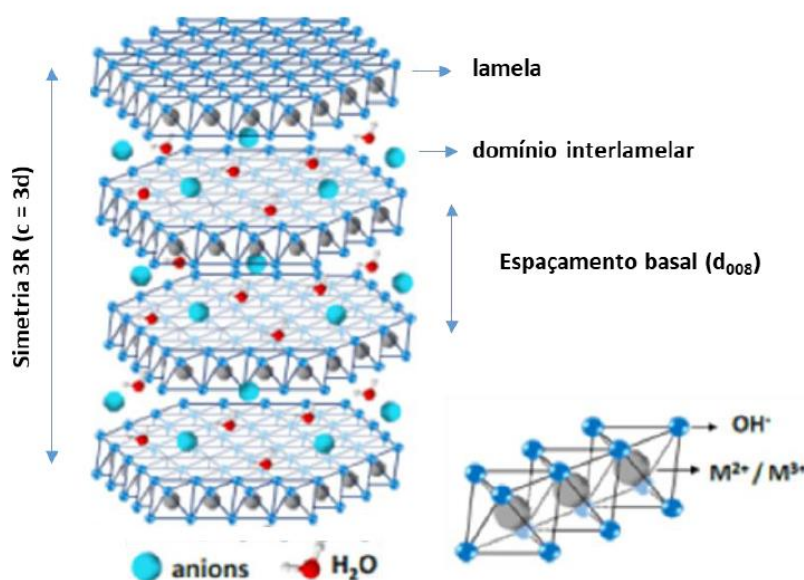
Li (2019) propôs a remoção do corante vermelho do Congo por meio da síntese de óxido de magnésio poroso pelo método de combustão. Como resultado, obteve uma capacidade máxima de adsorção de, aproximadamente, 1088 mg/g. Os resultados mostraram um processo de adsorção espontâneo e exotérmico. Já Zare (2020) abordou a produção de nanoesferas de MgO mesoporosas ocas, obtidas a partir de esferas de carbono revestidas com nanopartículas de MgO, as quais foram calcinadas na presença de ar para remoção do núcleo de carbono. Este material foi empregado na adsorção do mesmo corante, vermelho do Congo, de soluções aquosas. O óxido sintetizado exibiu excelente capacidade de adsorção, 5000 mg/g, atingindo o equilíbrio em 70 minutos, de acordo com os autores, o melhor resultado já relatado para este corante, indicando ser um adsorvente de alto desempenho, além de poder ser reutilizado em processos de adsorção.

1.2.3.6 Hidróxidos duplos lamelares

Compostos lamelares do tipo hidrotalcita, ou hidróxidos duplos lamelares (HDLs), são materiais pertencentes à classe das argilas aniônicas, organizados em camadas ou lamelas. São representados pela fórmula geral $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}\text{A}^{m-}$

$x/m \cdot nH_2O$, em que M^{2+} e M^{3+} correspondem aos cátions metálicos divalentes e trivalentes, respectivamente, e A representa o ânion interlamelar. Dentre os cátions divalentes mais comumente empregados, pode-se citar o Mg e como trivalente, o Al. Como a gama de cátions e ânions que podem ser usados na estrutura desses materiais é bastante extensa, suas propriedades podem ser manipuladas. A Figura 5 ilustra a estrutura desse tipo de material.

Figura 5 - Representação da estrutura de um HDL



Fonte: SANTOS et al., 2017.

HDLs são compostos com elevado potencial de adsorção, capazes de remover corantes orgânicos de soluções aquosas, principalmente espécies com cargas negativas, por troca iônica. Além disso, o seu efeito memória, o qual possibilita sua regeneração e reutilização, tem atraído a atenção para o uso desses materiais como adsorventes alternativos.

Boubakri et al. (2018) investigaram a remoção dos corantes têxteis aniônicos vermelho reativo-120 (sigla RR-120, em inglês) e azul reativo Bezaktiv-150 (sigla RBB-150, em inglês) por nanopartículas de hidrotalcitas de MgAl-NO₃, preparadas pelo método de coprecipitação. O desempenho do adsorvente foi avaliado pela

investigação da influência de condições como o valor inicial do pH, do tempo de contato, temperatura e ânion intercalar concorrente. O material sintetizado mostrou uma boa capacidade de adsorção para ambos os corantes. A adsorção mostrou-se fortemente dependente do pH, sendo que menores valores de pH foram os mais favoráveis à remoção dos corantes aniônicos. A capacidade máxima de adsorção atingiu 800 mg/g para RR-120 e 910 mg/g para RBB-150, em pH 5 e tempo de contato com o adsorvente de 120 minutos. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que a adsorção era de natureza endotérmica e espontânea.

Mamat et al. (2018) estudaram o uso de hidróxidos duplos lamelares como adsorventes para a remoção do corante alaranjado de metila (MO) de soluções aquosas. Os HDLs foram sintetizados por coprecipitação, utilizando diferentes cátions metálicos divalentes, sendo avaliadas as seguintes combinações: Ca-Al, Mn-Al e Zn-Al. Diferentes dosagens iniciais de HDL foram empregadas. Os pesquisadores observaram que, à medida que a dosagem de HDL era incrementada, a porcentagem de remoção do corante aumentava. Os HDLs Ca-Al, Mn-Al e Zn-Al foram capazes de adsorver até 96,6%, 97,9% e 99,8% do corante, respectivamente, por um período de contato de 24 horas.

YANG et al. (2019) prepararam um hidróxido duplo lamelar de Mg-A-Fe (MAF-LDH1) pelo método solvotérmico, o qual é baseado na reação envolvendo solventes não-aquosos, sob elevadas condições de pressão e temperatura, a fim de dissolver materiais que seriam insolúveis em outras condições (BARROS, 2017), e avaliaram seu desempenho através do processo de adsorção do corante vermelho Congo. Comparado à hidrotalcita de Mg-Al (MA-LDH), as propriedades de adsorção do MAF-LDH1 foram bastante melhoradas, atingindo a capacidade máxima de adsorção de 943,4 mg/g. Além disso, após sete testes de reuso, ainda foi possível obter porcentagens de adsorção de até 90%. Os resultados revelaram que o processo de adsorção foi espontâneo.

A aplicação da técnica de adsorção na remoção de contaminantes orgânicos dispostos em efluentes pode ter seu uso inviabilizado em alguns casos já que, dependendo do tipo de molécula poluente, o ideal seria que esta fosse degradada em elementos não tóxicos, o que não é proporcionado pelo processo de adsorção. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) ganham destaque, sobretudo a fotocatálise heterogênea (FLORES, 2012; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

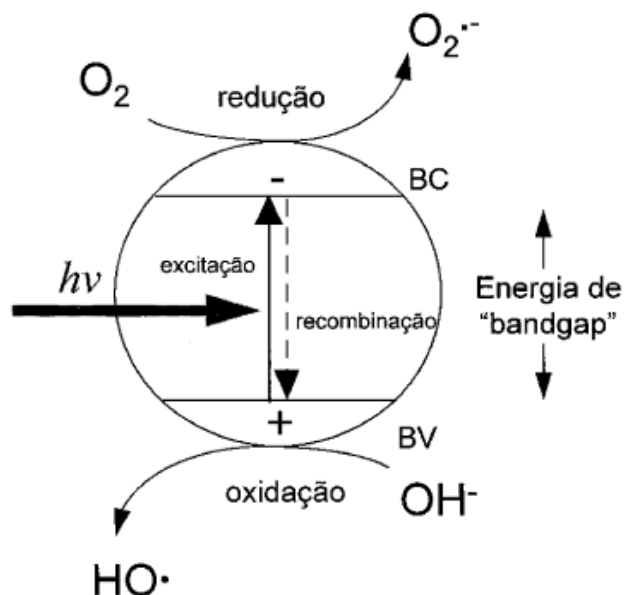
1.3 Fotocatálise no tratamento de efluentes

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são caracterizados pela geração de radicais livres reativos, com alto poder oxidante, sendo o principal deles a hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são empregados na degradação total ou parcial de compostos presentes nos efluentes em substâncias mais simples e menos tóxicas. Dentre os POAs, a fotocatálise heterogênea se destaca, fenômeno que relaciona a fotoquímica e a catálise, envolvendo reações redox induzidas pela radiação ultravioleta (UV) ou visível (VIS) na superfície de um catalisador sólido semiconductor (ARAÚJO et al., 2016).

Os sólidos podem ser considerados uma união infinita de átomos, os quais são constituídos por orbitais atômicos que, quando combinados, formam os orbitais moleculares. A grande quantidade de orbitais moleculares existentes faz com que eles fiquem sobrepostos, formando uma espécie de banda de orbitais. A região de maior energia, constituída de orbitais moleculares vazios ou incompletos, é chamada de banda de condução. Já a banda de valência trata-se de uma região de menor energia, com orbitais moleculares cheios de elétrons. A diferença de energia no intervalo entre essas bandas é conhecida como *band gap* (BACCARO; GUTZ, 2018).

A Figura 6 mostra uma representação esquemática da fotocatálise heterogênea. Quando um sólido semiconductor é exposto a uma radiação de energia igual ou superior à energia de *band gap*, um elétron (e^-) da banda de valência (BV) é promovido para a banda de condução (BC), com a formação de uma lacuna (h^+) na banda de valência, gerando pares elétron-lacuna (e^-/h^+). Essa lacuna tem potencial suficiente para originar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), a partir da oxidação de moléculas de H_2O ou íons hidróxido adsorvidos na superfície do material sólido. Já na banda de condução, os elétrons que se encontram na superfície do catalisador podem reduzir moléculas de O_2 ao ânion radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Ambos os radicais têm a capacidade de oxidar contaminantes orgânicos (SCHIAVELLO, 1988; SERPONE; PELLIZZETTI, 1989; OLLIS; AL-EKABI, 1993; BACCARO; GUTZ, 2018). Vale ressaltar que cada material semiconductor tem um valor de energia de *band gap* característico.

Figura 6 - Representação esquemática da fotocatalise heterogênea



Fonte: NOGUEIRA; JARDIM, 1998.

1.3.1 Fatores que afetam o processo fotocatalítico

Alguns fatores podem ter influência em processos de degradação que ocorrem sob radiação luminosa envolvendo reações catalíticas. Os mais relevantes têm relação com os eventos que se sucedem na superfície do catalisador, onde são gerados os radicais responsáveis pela decomposição dos contaminantes (RODRIGUES, 2014).

A proporção entre massa do catalisador e efluente líquido a ser tratado está relacionada com a eficiência do processo fotocatalítico uma vez que, apesar do incremento da concentração do catalisador presente em solução levar a um aumento na concentração de radicais gerados, concomitantemente, pode vir a se tornar um obstáculo à permeação da radiação luminosa, em virtude da opacidade gerada pelo excesso de partículas em suspensão (GUERRA, 2009). Ademais, pode-se concluir que a taxa de radiação que chega à superfície a ser tratada também está atrelada à taxa de degradação.

Além da turbidez do meio, características do reator tais como o material que o constitui, a geometria, a espessura das paredes e sua altura em relação à lâmpada afetam na interação dos fótons com o catalisador e, conseqüentemente, no desempenho fotocatalítico (RODRIGUES, 2014).

O tipo de lâmpada utilizada e o tempo de exposição do catalisador à radiação também devem ser levados em consideração no processo fotocatalítico. Os fótons irradiados pela fonte luminosa devem possuir um comprimento de onda tal, cuja quantidade de energia seja igual ou superior à energia de *band gap*, conforme descrito anteriormente (RODRIGUES, 2014). Vale ressaltar que comprimento de onda e sua energia são inversamente proporcionais. Logo, quanto menor o comprimento de onda, maior será a energia do fóton (MARCELLO, 2015).

Outro parâmetro que deve ser considerado é a adsorção, pois diz respeito à reatividade da superfície do catalisador já que a degradação ocorre, preferencialmente, nos sítios dispostos na superfície do sólido (RODRIGUES, 2014). Supõe-se que o efeito da adsorção seja uma premissa para que uma eficiência elevada possa ser alcançada no processo de oxidação (FOX; DULAY, 1993).

Não só as características do adsorvente, mas também, do adsorvato e do próprio meio reacional influenciam na adsorção de compostos orgânicos, tais como os corantes. Dentre elas, pode citar-se a presença de anéis aromáticos, de grupos polares e o tamanho da cadeia carbônica do adsorvato, bem como a temperatura e a velocidade de agitação do meio. Inclusive, o pH interfere na força eletrostática existente entre o corante e o catalisador e, conseqüentemente, na adsorção e na fotodegradação (MARCELLO, 2015). Em pH básico, por exemplo, a superfície dos adsorventes torna-se carregada negativamente e, nessa condição, a adsorção de um corante aniônico não é favorecida, devido à repulsão eletrostática (DHALL; MISHRA; HOTA, 2014).

Por fim, algumas vezes, uma maior velocidade de degradação é atingida quando se tem uma maior concentração inicial de contaminante já que aumentam as chances de ocorrerem reações entre as moléculas do poluente e as espécies oxidantes. Em contrapartida, a eficiência do processo fotocatalítico diminui com o aumento da concentração já que os sítios ativos do catalisador ficam obstruídos por íons do contaminante, acarretando a redução da geração de lacunas ou radicais hidroxila e superóxido na superfície do sólido (MARCELLO, 2015).

1.3.2 Fotocatalisadores empregados na remoção de corantes em efluentes

Diversos tipos de materiais são estudados para aplicação na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos. Atualmente, há pesquisas envolvendo desde os óxidos metálicos mais comuns, já conhecidos por sua eficiência como fotocatalisadores, tais como o dióxido de titânio e o óxido de zinco, como também, novas perovskitas, heteroestruturas de ponta e nanomateriais inorgânico-orgânicos híbridos (RAJAITHA et al., 2022).

A seguir, serão abordados exemplos de alguns desses materiais, através de trabalhos recentemente publicados na literatura, os quais foram empregados na remoção de corantes presentes em efluentes têxteis.

1.3.2.1 Dióxido de titânio (TiO_2)

O TiO_2 é amplamente utilizado em aplicações fotocatalíticas devido a sua estabilidade em soluções aquosas. Além disso, trata-se de um material de baixo custo, natureza não tóxica e de excelente estabilidade fotoquímica (RAJAITHA et al., 2022).

A síntese da nanoestrutura de TiO_2 pode ser realizada por vários métodos, tais como sol-gel, hidrotérmico, oxidação anódica, deposição química de vapor e solvotérmico, e a metodologia influencia diretamente na morfologia obtida, podendo variar entre nanobastões, nanotubos, nanofios e nanoesferas. Já sua natureza cristalina e área específica afetam seu desempenho fotocatalítico (RAJAITHA et al., 2022). Três fases cristalinas do TiO_2 são mais comumente reportadas, dependendo de suas condições de síntese, anatase, rutilo e brookita, sendo as duas primeiras as mais comuns (ZIOILLI; JARDIM, 1998; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Embora o TiO_2 seja um material eficiente para fotocatalise, sua aplicação está restrita à faixa de radiação UV, a qual abrange apenas de 3 a 5% do espectro solar. Esse material também tem uma alta taxa de recombinação elétron-lacuna, o

que diminui sua atividade fotocatalítica. No entanto, a dopagem e a síntese de nanoestruturas híbridas ou compostas ajudam a reduzir essas limitações (RAJAITHA et al., 2022).

Kavitha, Jayamani e Barathi (2021) investigaram o uso de nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ na decomposição do azul de metileno, sob radiação solar. Os nanocompósitos foram sintetizados através do método hidrotérmico. Como resultado, a eficiência de descolorimento obtida com os nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ alcançou cerca de 90%, após 50 minutos de reação, enquanto que os catalisadores SnO_2 e TiO_2 puros atingiram apenas cerca de 44 e 40% de descoloração, respectivamente, considerando o mesmo intervalo de tempo de reação. Segundo os autores, além da notada eficiência fotocatalítica, os nanocompósitos também apresentaram estabilidade ao serem mantidos sob luz solar, indicando serem uma excelente opção para a degradação de poluentes perigosos presentes em águas residuais.

Karuppasamy et al. (2021) estudaram a síntese de materiais semicondutores, TiO_2 puro e dopado com metais de transição (Zn, Zr, Cu), pelo método sol-gel, e observaram a descoloração da solução aquosa do corante azul de metileno, sob irradiação de luz visível. O estudo revelou que o TiO_2 dopado com Zn foi o material que exibiu o melhor resultado, chegando a 99,64% de descoloração em 60 minutos de reação, enquanto o TiO_2 puro alcançou 90,4%. Segundo os autores, a melhor eficiência fotocatalítica do TiO_2 dopado com Zn pode ser atribuída a uma menor energia de *band gap* deste catalisador.

1.3.2.2 Óxido de zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um material bastante atrativo para aplicação como fotocatalisador, dentre outras razões, por se apresentar estável térmica e quimicamente, devido ao seu baixo custo, fácil recuperação do sistema reacional e por não ser prejudicial ao meio ambiente (PASCOAL et al., 2007). No entanto, o seu desempenho fotocatalítico não é dos melhores e isso se deve a sua alta taxa de recombinação elétron-lacuna. Como alternativa para contornar essa desvantagem, tem sido utilizado o processo de dopagem com outros materiais (CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 2019; RAJAITHA et al., 2022).

Vaez e Javanbakht (2020) sintetizaram o nanocompósito ZSM-5/ZnO/Ag, com diferentes quantidades de prata, o qual foi utilizado na degradação fotocatalítica de uma solução aquosa de alaranjado de metila, sob radiação UV. As nanopartículas de ZnO foram, inicialmente, precipitadas na superfície da zeólita ZSM-5, e o nanocompósito ZSM-5/ZnO obtido foi modificado por nanopartículas de prata. Neste trabalho, foram estudados os efeitos de vários parâmetros que afetam a remoção do corante, tais como a concentração inicial do corante, a quantidade de catalisador e o pH inicial. O melhor resultado de descolorimento alcançado foi de cerca de 90%, com concentração inicial de corante de 5 ppm, pH = 11, 0,07 g de fotocatalisador, em um período de 2 horas de reação. Segundo os autores, as pesquisas mostraram que a modificação de ZSM-5/ZnO com nanopartículas de prata elevou a atividade fotocatalítica do nanocompósito. Além disso, verificou-se que o aumento tanto da quantidade de fotocatalisador na solução quanto da quantidade de prata na estrutura do material levaram a um aumento da remoção do corante, e que o meio reacional alcalino favoreceu o descolorimento.

Kouhail, Ahmadi e Benavada (2021) prepararam nanopartículas de ZnO dopadas com cálcio, prata e ferro, pelo método de precipitação, e verificaram seu desempenho na degradação de soluções aquosas de dois corantes aniônicos, *Reactive Bezactive Yellow* (RBY) e *Direct Yellow 86* (DY86), utilizados principalmente no tingimento de algodão e fibra de celulose. O estudo mostrou que a atividade fotocatalítica do óxido de zinco foi melhorada com a dopagem, e que o catalisador ZnO/Fe foi o que apresentou a maior eficiência na descoloração, com 94,3% para o corante DY86, em 180 minutos de reação, e 97,1% para o corante RBY, em 120 minutos. A menor eficiência foi relatada para ZnO puro, com 73,7% de descolorimento, no caso do DY86, durante 180 minutos, e 81% para o RBY, durante 120 minutos. A demanda química de oxigênio (DQO) também foi avaliada, sendo alcançada uma porcentagem de mineralização de 82% para o RBY e 85% para o DY86, a partir do emprego do catalisador ZnO/Fe, o qual também levou à obtenção dos melhores resultados nesse contexto.

1.3.2.3 Óxidos de ferro

Variadas formas de óxidos de ferro (III), como hematita e maghemita e hidróxidos de ferro, podem ser utilizadas como fotocatalisadores. Também é comum a deposição de metais nobres sobre esses óxidos com a finalidade de evitar a rápida recombinação do par e^-/h^+ na superfície dos materiais (FLORES, 2012; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

AL-ABDALLAT et al. (2019) investigaram a descoloração do corante alaranjado de metila, empregando nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , sintetizadas pelo método de coprecipitação, e radiação UV. As nanopartículas de Fe_3O_4 exibiram uma remoção de 98,3% do corante em um período de 110 minutos.

MURARO et al. (2020) determinaram a atividade fotocatalítica do nanocatalisador de óxido de ferro (Fe_2O_3), avaliando o efeito da hibridação das nanopartículas com titânio ($TiNP-Fe_2O_3$) e prata ($AgNP-Fe_2O_3$) na degradação do corante Rodamina B, sob radiações UV e visível. As nanopartículas de Fe_2O_3 foram sintetizadas por precipitação, pelo método de borohidreto de sódio, e as nanopartículas hibridizadas por impregnação. Após 120 minutos, a amostra $AgNP-Fe_2O_3$ foi a que apresentou a melhor atividade fotocatalítica, com uma descoloração de 94,1%, sob luz UV, e 58,36%, sob luz visível, ao passo que, nas mesmas condições, os catalisadores Fe_2O_3 e $TiNP-Fe_2O_3$ levaram a uma remoção de cor de 77,38% e 88,03%, sob luz UV, e 38,03% e 48,36%, sob luz visível, respectivamente. Conforme relato dos autores, o aumento da atividade fotocatalítica, a partir da hibridização do nanocatalisador Fe_2O_3 , pode ser explicado pelo fato de as nanopartículas de Ti e Ag poderem atuar como armadilhas de elétrons, facilitando a separação elétron-lacuna, evitando a recombinação.

Dubey et al. (2021) investigaram a atuação fotocatalítica do compósito $Fe_3O_4/\alpha-MnO_2$, preparado por meio de síntese assistida por ultrassom, na descoloração de uma solução aquosa do corante violeta cristal, na presença de irradiação solar e UV-Vis. As condições ótimas para o processo fotocatalítico, tais como pH, quantidade de fotocatalisador, concentração inicial da solução de corante e tempo de reação foram pré-determinadas. Os resultados demonstraram, aproximadamente, 100% de remoção do corante violeta cristal, tanto sob irradiação solar quanto UV-Vis, em um intervalo de tempo de 70 minutos e 50 minutos, respectivamente, e em pH 9. De

acordo com os pesquisadores, a excelente atividade fotocatalítica do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-MnO}_2$ pode ser atribuída ao efeito sinérgico adsorção-fotocatálise entre Fe_3O_4 e $\alpha\text{-MnO}_2$ no nanocompósito. O catalisador pôde ser facilmente recuperado, por meio de separação magnética, após cada ciclo de fotodegradação, além de ser passível de reutilização, desta vez com eficiência de descoramento de 95%, para ambas as radiações.

1.3.2.4 Materiais de perovskita

O termo perovskita diz respeito a compostos com uma estrutura cristalina semelhante ao mineral perovskita, o titanato de cálcio (CaTiO_3). Sua fórmula geral é ABC_3 , onde A e B representam os cátions e C, um ânion, o qual geralmente é o íon O^{2-} , ou íons haleto (Cl^- , Br^- , F^-). Sua estrutura cristalina é idealmente cúbica. No entanto, há muitas variações estruturais possíveis uma vez que as posições A e B podem ser ocupadas por diversos elementos da tabela periódica (RAPHAEL et al., 2018).

A ferrita de lantânio (LaFeO_3) tem sido estudada para degradação fotocatalítica devido às suas propriedades, tais como alta estabilidade, não toxicidade e pequena energia de *band gap*, de cerca de 2,07 eV (RAJAITHA et al., 2022).

Kumar, Thangappan e Jayavel (2017) sintetizaram o nanocompósito de $\text{LaFeO}_3/\text{TiO}_2$, através do método hidrotérmico, a fim de aplicá-lo na descoloração de uma solução aquosa de alaranjado de metila, sob radiação visível. Como resultado, cerca de 90% da solução de corante sofreu descoramento, em um período de 180 minutos de reação fotocatalítica. Quando comparado ao desempenho de nanopartículas puras de LaFeO_3 , foi observada uma ligeira melhora já que o descoramento ficou na faixa de 83%, considerando o mesmo intervalo de tempo de reação.

Cui et al. (2019) prepararam nanopartículas de CoTiO_3 , pelo método hidrotérmico, aplicando-as na descoloração do azul de metileno, sob luz visível. A porcentagem de degradação do corante foi de quase 95%, em 90 minutos de reação, partindo-se de uma concentração inicial de 10 ppm. De acordo com os pesquisadores, o excelente resultado foi atribuído a uma grande área específica e densidade de

defeitos, o que foi útil para restringir a recombinação elétron-lacuna. A recuperação das nanopartículas de CoTiO_3 foi de cerca de 85% e a taxa de descolorimento permaneceu em 80% após cinco ciclos, indicando que as amostras sintetizadas são potencialmente promissoras, principalmente, para purificação de água e remediação ambiental.

1.3.2.5 Materiais à base de carbono

O grafeno é uma espécie de folha de grafite, extremamente fina, que consiste em átomos de carbono sp^2 hibridizados em uma rede hexagonal. Esse material despertou o interesse em uma ampla gama de áreas de pesquisa devido às suas extraordinárias propriedades físico-químicas (RAJAITHA et al., 2022).

Kurniawan et al. (2020) testaram a viabilidade do uso do compósito TiO_2 /óxido de grafeno no descolorimento do azul de metileno. Sob irradiação UV-Vis, os efeitos da concentração do fotocatalisador e do corante, pH e tempo de reação, bem como a proporção mássica entre TiO_2 e óxido de grafeno foram avaliados. A síntese do material em questão foi feita pelo método de Hummer, comumente utilizado para obtenção de óxido de grafeno, que consiste na adição de permanganato de potássio a uma solução de grafite, nitrato de sódio e ácido sulfúrico (PAULCHAMY; ARTHI; LIGNESH, 2015), associado ao uso do ultrassom. As condições ótimas, que proporcionaram uma remoção quase completa do corante (99%), foram 0,2 g/L de concentração de TiO_2 /óxido de grafeno, na proporção 2:1, pH 10 e 5 mg/L de concentração inicial do azul de metileno, em 4 horas de reação. Esse resultado foi superior ao obtido com o TiO_2 puro, com apenas 30% de descoloração, nas mesmas condições reacionais.

Nanotubos de carbono são estruturas formadas por arranjos hexagonais de carbono (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004). Trata-se de materiais que têm uma elevada área específica e estabilidade química, além de um bom desempenho catalítico (RAJAITHA et al., 2022).

Zhao et al. (2020), a fim de melhorar a eficiência catalítica do (TiO_2) sob luz visível, sintetizaram nanopartículas de TiO_2 associadas a nanotubos de carbono cobertos de prata, formando a estrutura ternária CNT-Ag- TiO_2 , com diferentes

porcentagens mássicas do conjunto carbono-prata (5, 10, 15 e 20%) em relação ao TiO_2 . A metodologia empregada consistiu na redução *in situ* combinada com o método sol-gel. A atividade fotocatalítica do sólido foi investigada no descoramento do azul de metileno, tanto sob luz visível quanto sob luz UV. Os resultados revelaram que as atividades fotocatalíticas do TiO_2 sob luz visível e luz UV foram melhoradas pela composição com carbono e prata. Quando a razão mássica utilizada foi de 15%, o percentual de descoloração chegou a 80,8%, sob luz visível, em 3 horas de reação, 16,5 vezes maior do que com o uso do TiO_2 puro. Já quando aplicada a luz UV, a descoloração atingiu 99,2% em 40 minutos, aproximadamente, duas vezes mais rápida do que quando utilizado TiO_2 . Segundo os autores, a atividade fotocatalítica sob luz visível foi melhorada tanto pela deposição de nanopartículas de Ag, a qual foi favorável à absorção de luz, quanto pela barreira formada na interface com o semicondutor, impedindo a recombinação de elétrons e lacunas fotogeradas.

1.3.2.6 Estruturas metal-orgânicas

Trata-se de estruturas constituídas por ligantes orgânicos polidentados e íons metálicos ou aglomerados metálicos. Características tais como elevadas área superficial interna e porosidade, existência de forte interação metal-ligante orgânico e flexibilidade levaram pesquisadores a estudarem a aplicação desses materiais em processos fotocatalíticos (RAJAITHA et al., 2022).

A fim de promover o descoramento de uma solução aquosa contendo azul de metileno, sob ação da irradiação de luz visível, Zokaee et al. (2021) prepararam o catalisador $\text{MIL-53(Al)}@ \text{TiO}_2$, utilizando o método solvotérmico. MIL-53, pertencente ao grupo MIL (Material Institute Lavoisier), é uma estrutura 3-D, porosa, constituída pela combinação de um sal metálico (Al, Fe, Cr, etc) e um ligante (ácido tereftálico). Neste estudo, o íon metálico escolhido para compor o material foi o alumínio. Comparado, individualmente, ao MIL-53(Al) e ao TiO_2 , a atividade fotocatalítica de $\text{MIL-53(Al)}@ \text{TiO}_2$ foi notadamente melhorada. O nanocompósito $\text{MIL-53(Al)}@ \text{TiO}_2$ atingiu 95% de descoloração do azul de metileno, em 240 minutos, enquanto a descoloração promovida pelo MIL-53(Al) e pelo TiO_2 foi de 51% e 79%, respectivamente.

O princípio básico da fotocatalise heterogênea consiste em utilizar energia suficiente para irradiar semicondutores, a fim de gerar pares elétron-lacuna, que desencadearão as reações fotocatalíticas. No entanto, a baixa eficiência de irradiação de luz visível e a baixa capacidade de adsorção de muitos fotocatalisadores são alguns dos fatores que dificultam sua aplicação prática. Além disso, características como o alto custo, a dificuldade de aplicação em larga escala e a possibilidade de lixiviação de elementos metálicos que constituem certos materiais, resultando em riscos ambientais (TANG et al., 2022), fazem com que seja necessária a constante avaliação de novos materiais, na busca de novas tecnologias cada vez mais eficientes e que não sejam nocivas ao meio ambiente.

1.4 Compostos à base de ferro

1.4.1 Óxidos de ferro

Nesta classe, enquadram-se não somente os óxidos propriamente ditos, como também os hidróxidos de ferro e óxi-hidróxidos de ferro, compreendendo 16 diferentes espécies químicas relatadas na literatura, de origem natural ou sintética, todas constituídas por ferro e oxigênio e/ou hidroxila. Esses compostos podem se apresentar sob diferentes fases, variando em função do seu estado de oxidação e estrutura cristalina. O Quadro 1 exhibe os diversos óxidos de ferro e suas respectivas formas estruturais (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

Dentre os compostos citados no Quadro 1, a maioria apresenta o ferro no estado de oxidação +3, exceto o FeO , Fe(OH)_2 e Fe_3O_4 , que contêm Fe(II) . No caso dos óxidos de ferro trivalentes, predomina a coordenação octaédrica, na qual o ferro encontra-se circundado por 6 átomos, sejam eles todos O (FeO_6) ou O e OH. Também, pode ser observada a coordenação tetraédrica FeO_4 . Sendo assim, o que difere os vários óxidos e óxidos-hidróxidos de ferro é, principalmente, o arranjo do Fe(O,OH)_6 . Nos casos da goethita e da hematita, tem-se um arranjo hexagonal compacto, enquanto para lepidocrocita e maghemita, verifica-se o arranjo cúbico compacto. Pela

forma de empacotamento, goethita e hematita são conhecidas como fases α e lepidocrocita e maghemita como fases γ (FLORES, 2012; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

Quadro 1 – Óxidos-hidróxidos de ferro

Óxidos	Óxi-hidróxidos	Hidróxidos de ferro
Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	Goethita (α -FeOOH)	Bernalita (Fe(OH) ₃)
Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)	Akaganéita (β -FeOOH)	Fe(OH) ₂
β -Fe ₂ O ₃	Lepidocrocita (γ -FeOOH)	Schwertmannita (Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z .nH ₂ O)
ϵ -Fe ₂ O ₃	δ -FeOOH	“Green Rusts” (Fe ³⁺ _x Fe ²⁺ _y (OH) _{3x+2y-z} (A ⁻) _z) sendo A ⁻ = Cl ⁻ ou ½ SO
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Ferroxihita (δ' -FeOOH)	-
Wustita (FeO)	Ferridrita (Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O)	-

Fonte: CORNELL; SCHWERTMANN, 2003.

Em geral, características da superfície dos óxidos de ferro, bem como suas propriedades (morfologia, área superficial), dependem das condições em que foram sintetizados ou obtidos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

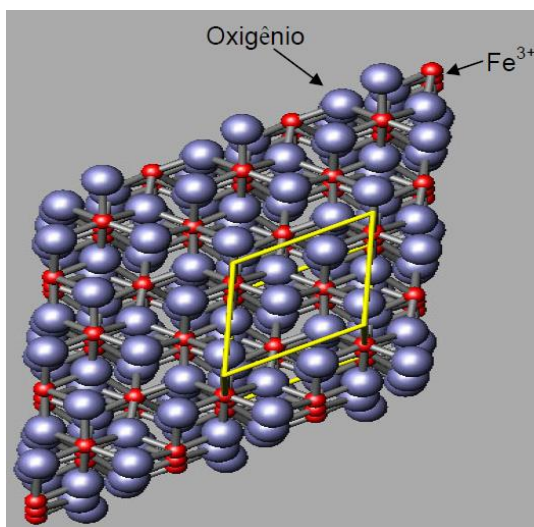
Em sistemas aquosos, há o compartilhamento de pares de elétrons de íons hidroxila ou moléculas de água com o ferro. Os íons hidroxila superficiais, seja de OH estruturais ou formados pela adsorção da água, são as espécies quimicamente reativas na superfície do óxido (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

1.4.1.1 Hematita

A hematita, α -Fe₂O₃, é o principal minério constituinte das jazidas de ferro, estando presente em rochas e no solo. Quando em forma de pó, apresenta coloração

avermelhada. Na sua célula unitária hexagonal, existem pares de $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados, cada um compartilhando suas arestas com três octaedros vizinhos, no mesmo plano, e compartilhando uma face com um octaedro em um plano adjacente, conforme Figura 7 (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; KÖNIG, et al., 2002; LIU; GAL, 2006).

Figura 7 – Esquema da estrutura da hematita



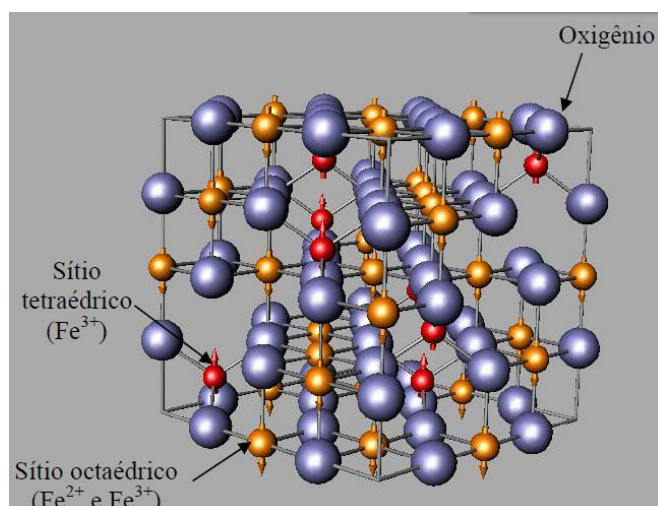
Fonte: MAGALHÃES, 2008.

Este óxido é fracamente ferrimagnético em temperatura ambiente, ou seja, apresenta um tipo de magnetização permanente, e caracteriza-se por ser muito estável, podendo ser resultante do tratamento térmico de alguns óxidos de ferro, como a maghemita e a goethita. Devido a suas propriedades semicondutoras, a hematita também tem sido estudada em reações fotocatalíticas (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; KÖNIG, et al., 2002; LIU; GAL, 2006). As morfologias mais comuns para partículas de hematita são em placas hexagonais ou romboédricas (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

1.4.1.2 Magnetita

A magnetita (Fe_3O_4) trata-se de um óxido de ferro misto, constituído por FeO e Fe_2O_3 . Apresenta estrutura do tipo espinélio invertido, caracterizada pela presença de íons de diferentes estados de oxidação em sítios tetraédricos e octaédricos. Os íons O^{2-} encontram-se coordenados tanto a íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos sítios octaédricos, quanto a íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). A Figura 8 representa a estrutura da magnetita.

Figura 8 – Estrutura da magnetita



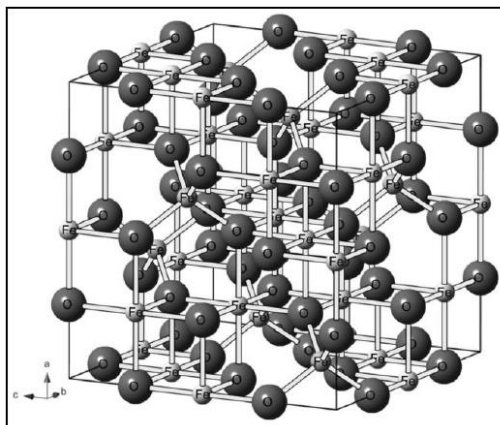
Fonte: MAGALHÃES, 2008.

Este óxido apresenta caráter ferrimagnético à temperatura ambiente, ou seja, a magnetização é espontânea, não havendo a necessidade da presença de um campo magnético externo. A baixa estabilidade química é outra característica desse material, podendo sofrer oxidação na ausência de camadas protetoras. Em caso de oxidação, a magnetita é transformada, irreversivelmente, em maghemita (KROELL et al., 2005).

1.4.1.3 Maghemita

A maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, também possui estrutura cristalina do tipo espinélio invertido, no entanto, difere da magnetita por ser constituída apenas por cátions Fe^{3+} . Sua célula unitária é do tipo cúbica e, assim como a magnetita, também se trata de um óxido ferrimagnético, em temperatura ambiente, e suas propriedades magnéticas dependem de características como tamanho de partícula, morfologia e metodologia de síntese empregada. Partículas abaixo de determinado tamanho crítico, cerca de 10 nm, apresentam comportamento superparamagnético, o que faz com que se tornem magnetizadas apenas sob a influência de um campo magnético externo. Caso contrário, são desmagnetizadas. As morfologias mais citadas, na literatura, para a maghemita são cubos ou bastões (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015). A Figura 9 representa a estrutura da maghemita.

Figura 9 – Esquema da estrutura da maghemita



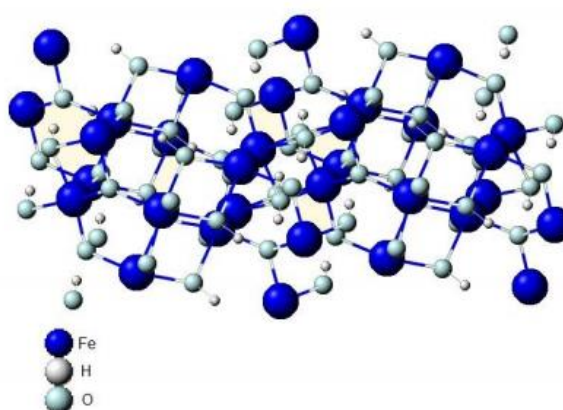
Fonte: OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013.

1.4.1.4 Goethita

A goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é um óxi-hidróxido de ferro. Sua estrutura é composta por íons Fe^{3+} , cada qual coordenado com três íons oxigênio e três íons hidroxila, formando octaedros. Pode ocorrer em vários tons de marrom, de marrom amarelado

até marrom escuro. É um sólido estável, quando em temperatura ambiente, sendo convertido em hematita, por desidroxilação, se aquecido a temperaturas superiores a 200°C, e possui caráter antiferromagnético, ou seja, quando exposto a campos magnéticos externos, não apresenta grande magnetização. A Figura 10 ilustra a estrutura da goethita (SILVA, 2015).

Figura 10 – Estrutura da goethita



Fonte: GUALTIERI; VENTURELLI, 1999.

A goethita natural apresenta impurezas incorporadas em sua estrutura, que englobam cátions metálicos tais como Al^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} . Essas impurezas influenciam suas propriedades superficiais, o que tem levado muitos pesquisadores a investigarem a associação da goethita com outros elementos. Além disso, este óxido tem capacidade de atuar em uma ampla faixa de pH, é termodinamicamente estável e não causa impactos ao meio ambiente (SILVA, 2015).

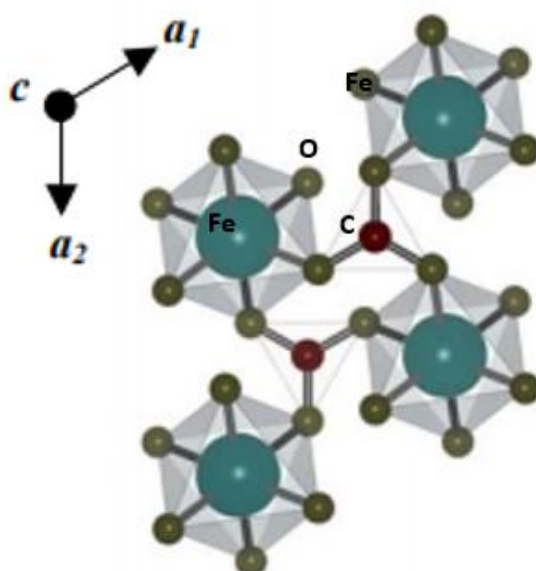
1.4.2 Siderita

A siderita (FeCO_3) é um mineral de estrutura equivalente à da calcita (CaCO_3), trigonal, formado por cristais romboédricos. É formada, basicamente, por carbonato de ferro, sendo que a de origem natural apresenta composição de 62,21% de FeO e

37,79% de CO_2 , ocorrendo mais frequentemente em rochas sedimentares. Sua coloração geralmente varia do marrom claro ao escuro (BROD; MOURA, 2021). Na Figura 11 encontra-se representada a estrutura da siderita.

Nesta estrutura, o Fe está em coordenação com 6 átomos de O do grupo CO_3 . Os átomos de C estão no plano rodeado por três átomos de O. Octaedros FeO_6 e unidades trigonais CO_3 constituem a estrutura cristalina da siderita (NAGAI et al., 2010).

Figura 11 – Parte da estrutura cristalina da siderita vista paralelamente ao eixo c



Fonte: NAGAI et al., 2010.

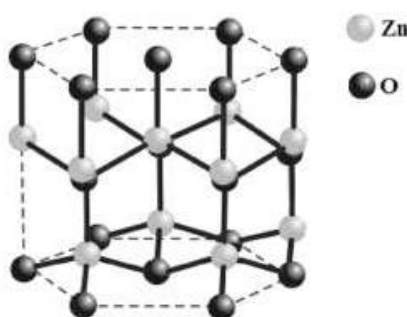
1.5 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um óxido de metal de transição, caracterizado por ser material semicondutor, com energia de *band gap* de, aproximadamente, 3,37 eV (CAMPOS, 2006).

As estruturas cristalinas de ZnO podem ser encontradas tanto na forma cúbica (blenda de zinco e sal rocha) quanto na forma hexagonal (wurtizita). No entanto, apenas a estrutura do tipo wurtizita é termodinamicamente estável à temperatura

ambiente. Nesta fase, cada átomo de zinco, localizado no centro de um tetraedro distorcido, encontra-se coordenado a quatro átomos de oxigênio vizinhos (KLINGSHIRN, 2007). A Figura 12 ilustra a estrutura do tipo wurtizita. As estruturas blenda de zinco e sal de rocha somente podem ser obtidas em condições especiais de síntese. A primeira pode se tornar estável mediante o crescimento em substratos cúbicos. Já a segunda pode ser obtida a pressões relativamente altas (OZGUR et. al., 2005; ZHANG. L.; HUANG, 2007).

Figura 12 – Estrutura do tipo wurtizita



Fonte: MARANA et al., 2010.

O ZnO possui um amplo campo de aplicações, podendo ser empregado, por exemplo, na fabricação de borracha, a fim de melhorar o tempo de processamento, em cosméticos tais como em protetores solares, em função de sua capacidade de absorver luz UV, e em emplastos para tratamento de feridas, devido às suas propriedades antissépticas. Na indústria química é amplamente utilizado como catalisador, aplicado na produção de muitos produtos químicos, tais como o metanol (LUDI; NIEDERBERGER, 2013). De acordo com Jin e Jin (2019), quando em escala nanométrica, sua morfologia influencia em suas aplicações. Por exemplo, nanoestruturas em forma de bastão ou em forma de folha são ideais para uso em células solares, sensores de gás, entre outros.

1.6 Principais metodologias de síntese de compostos multimetálicos

1.6.1 Método hidrotérmico

Trata-se de um método simples, frequentemente empregado na síntese de óxidos e de nanoestruturas, em geral, de custo relativamente baixo e pequeno risco de contaminação (MANIQUE, 2015; MOURÃO, 2012).

A síntese hidrotérmica é processada sob elevada pressão, permitindo que o solvente, ainda que submetido a temperaturas superiores ao seu ponto normal de ebulição, permaneça no estado líquido, promovendo um aumento considerável da solubilidade do reagente precursor. Além disso, esse tipo de síntese proporciona um melhor controle sobre a formação das partículas uma vez que necessita de temperaturas mais baixas do que as utilizadas na calcinação. A ocorrência do fenômeno de coalescência orientada em sínteses hidrotérmicas, o qual é baseado no crescimento de partículas pela junção de cristais com orientação cristalográfica similar, também tem sido proposto em diversos trabalhos, devido ao aumento da frequência de colisões entre as partículas (MOURÃO, 2012).

Mudanças nas propriedades dos materiais sintetizados, na morfologia, tamanho, constituição química, dentre outras, podem ser consequências de pequenas variações nos principais parâmetros de síntese, tais como temperatura, pH, tempo de reação. A concentração do precursor, por exemplo, pode influenciar na mobilidade das partículas e na quantidade de choques efetivos, afetando diretamente a fase e a morfologia do material sintetizado (MOURÃO, 2012).

O aparato utilizado em ensaios hidrotérmicos, realizados sob temperaturas e pressões controladas, normalmente, é composto por uma autoclave de aço, com ou sem revestimentos de teflon, o qual é utilizado a fim de minimizar os efeitos de ataque químico por parte da solução (MANIQUE, 2015; MOURÃO, 2012).

1.6.2 Método de coprecipitação

O método de coprecipitação consiste na formação de compostos insolúveis, a partir da mistura de cátions e ânions, que, na maioria das vezes, são solúveis nas condições da precipitação, em proporções que excedam o produto de solubilidade (SOUZA, 2008; COSTA, 2013).

Dentre as vantagens dessa metodologia de síntese, tem-se baixo custo, obtenção de partículas finas, pequeno tempo de reação, homogeneidade química, pouca aglomeração e baixa temperatura de reação (GUPTA; GUPTA, 2005; TARAT et al., 2005).

O processo de coprecipitação é composto por três etapas, a supersaturação, a nucleação e o crescimento das partículas, havendo influência de fatores cinéticos que dificultam o controle da distribuição de tamanho dos cristais (FERREIRA, 2009; FERREIRA, 2019).

Pequenas perturbações em um sistema instável, na região acima da curva de solubilidade, através de mudanças físicas ou químicas, como variação da temperatura ou do pH, respectivamente, fazem com que a condição de supersaturação possa ser atingida (PEREGO; VILLA, 1997; CAMPANATTI; FORNASARI; VACCARI, 2003). Já a nucleação ocorre quando a concentração dos íons atinge o ponto crítico da supersaturação, havendo a formação rápida de pequenas partículas, que se mantêm estáveis nas condições do meio reacional. A nucleação pode ocorrer espontaneamente ou pode ser estimulada a partir da aceleração das taxas de nucleação, através da adição de alguma partícula sólida (PEREGO; VILLA, 1997; FERREIRA, 2009).

Em seguida, ocorre o crescimento lento dos núcleos por meio de difusão na superfície dos cristais, ou a aglomeração dessas partículas, formando partículas maiores e mais estáveis termodinamicamente, sendo induzido por fatores como temperatura, pH, concentração e tempo de envelhecimento. O tamanho e a dispersão das partículas são controlados pelas taxas relativas de nucleação e crescimento (PEREGO; VILLA, 1997; FERREIRA, 2009).

O precipitado formado poderá ter estrutura cristalina ou amorfa, e essa característica está associada à velocidade da supersaturação. Quando a taxa de agregação é maior que a taxa de orientação, aglomerados amorfos são formados, o

que significa que a velocidade de supersaturação é alta. Já quando a velocidade de supersaturação é baixa, obtêm-se partículas com elevado grau de cristalinidade (CAMPANATTI; FORNASARI; VACCARI, 2003; DEBECKER; HULEA; MUTIN, 2013).

1.6.3 Método de hidrólise da ureia

Devido as suas propriedades, a ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) tornou-se um composto muito utilizado para a precipitação de soluções homogêneas. Trata-se de uma base fraca de Brønsted ($\text{pK}_b=13,8$), cuja solubilidade em água é bastante elevada e cujo simples controle de temperatura é capaz de regular sua taxa de hidrólise (OGAWA; KAIHO, 2002; RAO et al., 2005).

Neste método, também conhecido como precipitação homogênea, uma solução aquosa de ureia é misturada à solução aquosa que contém os íons metálicos, sendo mantida em torno de 100°C , por várias horas. A reação de hidrólise desencadeia a liberação de íons carbonato e hidroxila, promovendo um aumento suave do pH, levando, geralmente, à precipitação de partículas de óxido metálico hidratado (LUKAC et al., 2006).

O método de hidrólise da ureia produz materiais com elevada cristalinidade, geralmente superior aos materiais gerados por coprecipitação, e livre de impurezas uma vez que o pH da solução se mantém homogêneo, evitando a aglomeração de partículas primárias (CHAGAS, 2012; HALFELD; HUERTAS, 2018). Parâmetros microestruturais, como forma e tamanho de partícula, área específica e porosidade são bastante sensíveis em relação ao pH, concentração de íons metálicos, temperatura e tempo de envelhecimento (LUKAC et al., 2006).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Metodologias de síntese

Foram sintetizados materiais contendo Fe-Al, em sua composição, empregando-se reagentes precursores variados, tais como sulfatos, nitratos e cloretos, além de materiais compostos por Fe-Ti e Zn-Fe. Diferentes metodologias e proporções metálicas foram utilizadas, sendo adotadas com base na literatura e em trabalhos anteriores do próprio grupo.

2.1.1 Hidrólise da Ureia (HU)

Inicialmente, foi preparada uma solução composta pelos sais dos metais precursores, contendo 4,17 g de FeSO_4 e 1,88 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, na proporção molar 3:1, além de 4,8 g de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, dissolvidos em 35 mL de água deionizada. Essa solução foi mantida sob agitação por um período de 30 minutos, para promover sua homogeneização, sendo, posteriormente, transferida para uma autoclave, a qual permaneceu em estufa, à temperatura de 100°C , por 24 horas. Após esse período, procedeu-se a filtração e lavagem com água deionizada, seguida de secagem a 100°C por cerca de 1 hora. A Figura 13 ilustra algumas etapas dessa metodologia. Este material recebeu a denominação de $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU).

2.1.2 Hidrólise da Ureia com borbulhamento de nitrogênio (HUN)

Esta metodologia seguiu as mesmas etapas descritas anteriormente, acrescida de borbulhamento de nitrogênio durante a fase de homogeneização, a fim de evitar a oxidação do ferro. A Figura 14 ilustra a etapa de mistura nesta síntese. Por este

método, foram sintetizados três materiais distintos, cuja nomenclatura, sais precursores e massas empregadas estão descritos na Tabela 1.

Figura 13 – Etapas do método HU



Legenda: (a) – Etapa de agitação; (b) – Material após autoclavagem; (c) – Etapa de filtração e lavagem
Fonte: A autora, 2019.

Figura 14 – Etapa de mistura e homogeneização dos reagentes, acrescida de borbulhamento de N_2 - Método HUN



Fonte: A autora, 2019.

Tabela 1 – Materiais sintetizados pelo método HUN

Nomenclatura	Massa / Volume				
	FeSO ₄	FeCl ₂	Al(NO ₃) ₃	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	CH ₄ N ₂ O
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HUN)	4,17 g	-	1,88 g	-	4,8 g
Fe _{0,75} Ti _{0,25} (HUN)	4,17 g	-	-	1,53 mL	4,8 g
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HUN-FeCl ₂)	-	2,98 g	1,88 g	-	4,8 g

Fonte: A autora, 2020.

2.1.3 Coprecipitação (PP)

Para a síntese dos materiais constituídos de Fe-Al, e Fe-Ti, preparou-se uma solução dos reagentes precursores de cada catalisador, na proporção 3:1, e uma solução básica dos agentes precipitantes (NaOH e Na₂CO₃), ambas em 100 mL de água, cada. A solução básica foi gotejada, lentamente, sobre a solução composta pelos precursores, a qual foi mantida sob agitação, enquanto ocorria o gotejamento. A suspensão resultante foi deixada em repouso por um período de 24 horas. Após esse período, procedeu-se a filtração e lavagem com água deionizada, seguida de secagem a 100 °C por cerca de 1 hora.

No caso da síntese do sólido composto por Zn e Fe, com base no trabalho de Parida et al. (2012), a solução aquosa dos sais de metais precursores, agora na proporção 3:1, foi gotejada sobre a solução básica, sob agitação vigorosa, até atingir um valor de pH igual a 10. Ao final do processo, o precipitado foi filtrado e lavado com água deionizada, até pH neutro, e seco em estufa a 80 °C, por cerca de 5 horas.

Demais dados referentes aos materiais sintetizados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Materiais sintetizados pelo método PP

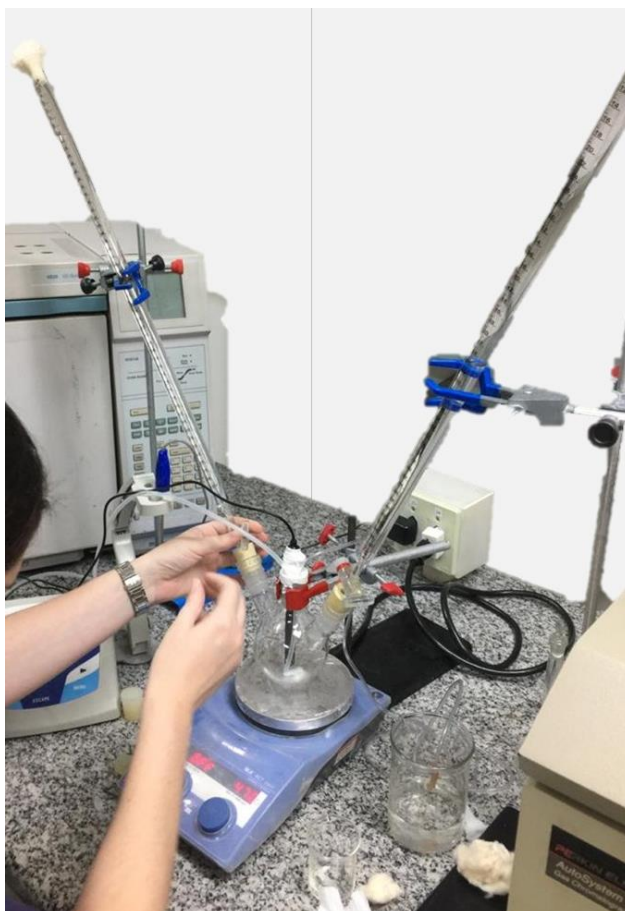
Nomenclatura	Massa / Volume						
	FeSO ₄	Fe(NO ₃) ₃	Al(NO ₃) ₃	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	Na ₂ CO ₃
Fe _{0,75} Al _{0,25} (PP)	4,17 g	-	1,88 g	-	-	1,77 g	0,29 g
Fe _{0,75} Ti _{0,25} (PP)	4,17 g	-	-	1,53 mL	-	1,77 g	0,29 g
Zn _{0,75} Fe _{0,25} (PP)	-	2,00 g	-	-	4,55 g	1,77 g	0,29 g

Fonte: A autora, 2020.

2.1.4 Coprecipitação com borbulhamento de nitrogênio (PPN)

Tomando como referência o trabalho de Zhong et al. (2013), foram preparadas duas soluções: a primeira consistiu em cerca de 4 g de NaOH em 50 mL de água deionizada. Para a segunda, pesou-se cerca de 2,80 g de FeSO_4 e 1,65 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (proporção 2:1), dissolvendo-se em 100 mL de água deionizada. As soluções foram adicionadas a um balão, gota a gota, procurando-se conservar o pH em torno de 9, sendo o sistema mantido sob agitação e fluxo de nitrogênio, conforme ilustrado na Figura 15. Ao final desse processo, realizou-se a filtração e lavagem com água deionizada, até pH 7,0, seguida de secagem a vácuo a uma temperatura de 90 °C, por cerca de 14 horas. Este material recebeu a denominação de $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN).

Figura 15 – Etapa de adição e homogeneização dos reagentes, acrescida de borbulhamento de N_2 - Método PPN



Fonte: A autora, 2019.

2.1.5 Hidrotérmico (HDT)

Baseando-se no trabalho de He et al. (2018), cerca de 2,42 g de AlCl_3 foram dissolvidos em 100 mL de água deionizada, sendo a mistura mantida sob agitação. Em seguida, 4,0 g de FeCl_2 foram adicionados, rapidamente, à solução descrita anteriormente, e o pH foi ajustado para 7,0 usando uma solução 4 mol L^{-1} de NaOH. A suspensão do material produzido foi então transferida para uma autoclave, onde permaneceu por 24 horas a 120 °C. Posteriormente, o material resultante foi centrifugado e o sobrenadante descartado. O precipitado gerado foi lavado três vezes com água deionizada e duas vezes com etanol. Finalmente, o produto reacional foi seco em estufa a 40 °C, por cerca de 12 horas. Este sólido foi nomeado $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT).

2.2 **Caracterização dos materiais sintetizados**

2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Com a finalidade de verificar a cristalinidade e identificar as estruturas presentes nas amostras, foram realizadas medidas de difratometria de raios X de todos os sólidos sintetizados, através do método do pó. As análises foram feitas no Departamento de Química Analítica (DQA) do Instituto de Química da UERJ, em um difratômetro de raios X Rigaku, modelo Miniflex II, com monocromador e radiação de Cu ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A coleta de dados para a construção dos difratogramas ocorreu na faixa de 5 a 80° (2 θ), com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 s passo⁻¹.

2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através desse tipo de análise é possível obter informações a respeito tanto da morfologia da amostra, tais como presença de impurezas, regularidade da superfície, como de sua composição química, pela detecção de elementos químicos na superfície da amostra.

Parte das análises de MEV foi realizada no Laboratório de Microscopia (Labmi) da Divisão de Metrologia de Materiais do Inmetro, com microscópio modelo Helios NanoLab 650, da marca FEI Company, com tensão de operação aplicada de 5 e 10 kV. As demais foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMev) do Instituto de Química da UERJ, utilizando microscópio JEOL, modelo JSM-6510LV, com tensão de 5 kV.

Vale ressaltar que não houve nenhum tratamento prévio dos materiais, sendo apenas depositados em um porta-amostra para realização das análises.

2.2.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica foi utilizada para caracterizar a estrutura dos sólidos sintetizados, através da identificação dos grupos funcionais que compõem espectros de absorção *versus* frequência ou número de onda da radiação, característicos de cada amostra, sendo os grupos funcionais representados por bandas de absorção de radiação na região do infravermelho.

Os espectros vibracionais foram obtidos por meio de pastilhas de KBr, em um equipamento da Perkin Elmer, modelo Frontier MIR/FIR, equipado com detector DTGS de KBr, divisor de feixe de KBr, 32 scans e ganho de 4.0, com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 4000-400 cm^{-1} , localizado no Laboratório de Caracterização Instrumental III do Departamento de Processos Químicos do Instituto de Química - UERJ.

2.2.4 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivativa (DTG)

A TG trata-se de um ensaio térmico através do qual se acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função da variação da temperatura (ou do tempo) a que o material é submetido, permitindo conhecer as faixas de temperatura onde ocorrem alguns processos e transformações físico-químicas, tais como desidratação, decomposição (perda de massa) e oxidação (ganho de massa).

Os materiais foram analisados em um equipamento da marca TA Instruments, modelo SDT Q600 V20.9 Build 20, operando em uma faixa de temperatura de 25°C - 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL min⁻¹, situado no Laboratório de Materiais para Engenharia Química (LabMEQ) do Instituto de Química da UERJ.

Já a DTG corresponde à derivada primeira da TG, sendo a variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) registrada em função da temperatura ou do tempo. Os patamares, característicos da curva de TG, são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa da amostra, facilitando a identificação de eventos que muitas vezes não podem ser distinguidos pelas curvas de TG.

2.2.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X trata-se de uma técnica não destrutiva, de natureza tanto qualitativa quanto quantitativa, através da qual é possível identificar os elementos químicos, com número atômico maior que onze ($Z > 11$), que compõem uma amostra, bem como a proporção em que esses elementos se encontram nas matrizes, sejam elas sólidas ou líquidas (MOURÃO, 2018).

A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Sólidos do setor de Engenharia de Processos e Síntese Química do Instituto Senai de Inovação em Biossintéticos (ISI), em um espectrômetro de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva (FRX-EDS), da marca Rigaku, modelo NEX DE.

2.3 Testes de adsorção e fotocatalíticos

Ambos os testes foram realizados em uma unidade composta por um reator encamisado, contendo um sistema de resfriamento, uma placa de agitação e, no caso dos testes fotocatalíticos, lâmpada de radiação visível ou lâmpada de radiação ultravioleta (ambas lâmpadas de vapor de mercúrio OSRAM 125 W que geram radiação em uma faixa ampla de comprimento de onda). Vale ressaltar que a lâmpada UV empregada nos testes teve seu bulbo removido, uma vez que o revestimento interno do bulbo contém um material fluorescente (fósforo) que absorve a radiação UV. O espectro da lâmpada com emissão na região do visível pode ser consultado no APÊNDICE A. A Figura 16 ilustra a unidade reacional com a lâmpada de radiação visível.

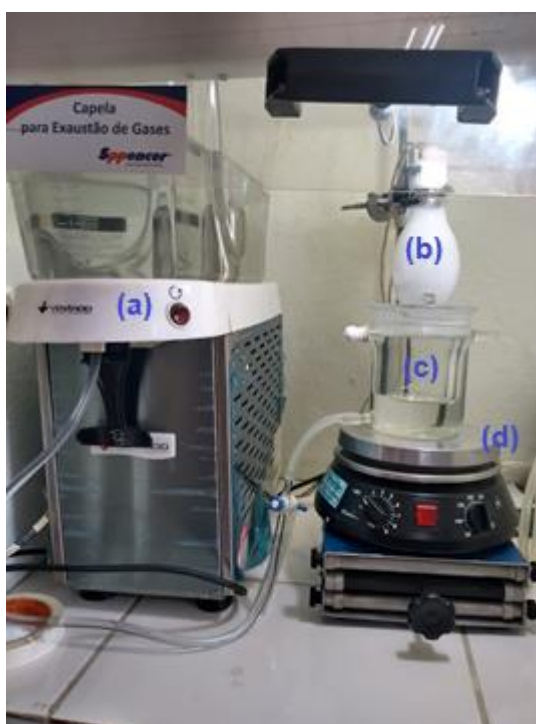
Foram feitos testes de adsorção (com todos os sólidos sintetizados) e de fotólise (VIS e UV), com a finalidade de avaliar a influência individual desses fenômenos sobre os testes fotocatalíticos. A fotólise trata-se da degradação de substâncias por ação exclusiva da radiação luminosa. Já a adsorção é um fenômeno físico-químico, espontâneo, que consiste na transferência de moléculas presentes em uma fase fluida (adsorvato) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente), promovida pela existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. De forma geral, as condições reacionais foram preservadas, à exceção do tempo de tratamento, o qual foi reduzido para 40 minutos. Logicamente, no caso dos testes de fotólise, não houve emprego de material sólido, bem como, para os testes de adsorção, não foi utilizada radiação luminosa.

Para os testes fotocatalíticos, um volume de 100 mL da solução aquosa do corante Amarelo Reactron 4GL, na concentração de $0,05 \text{ g L}^{-1}$, foi adicionada ao reator, juntamente com 60 mg de material sólido. A proporção adotada entre sólido e solução aquosa de corante foi baseada no trabalho de Ferreira (2019) e da Silva (2016), tendo em vista que essa proporção é um fator que pode interferir na eficiência do processo fotocatalítico, pois o excesso de partículas em suspensão pode dificultar a penetração da radiação (GUERRA, 2009). Todos os testes foram realizados e mantidos à temperatura ambiente ($25 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$), e ambas as lâmpadas foram posicionadas a uma distância de, aproximadamente, 6,1 cm em relação ao meio reacional. Durante 40 minutos, o sistema foi mantido no escuro, para que se

estabelecesse o equilíbrio adsorção-dessorção. Após esse período, acendeu-se a lâmpada, sendo os testes finalizados ao serem completados um total de duas horas e meia de reação.

A remoção de cor e de matéria orgânica de todos os ensaios foram mensuradas através das análises de Espectrofotometria UV-Vis e Carbono Orgânico Total (COT), respectivamente.

Figura 16 – Unidade reacional



Legenda: (a) – Sistema de resfriamento; (b) – Lâmpada; (c) – Reator encamisado; (d) – Placa de agitação.

Fonte: A autora, 2019.

2.3.1 Espectrofotometria UV-Vis

Para avaliar a remoção do corante após cada teste, foi utilizada a análise de espectrofotometria UV-Vis com um espectrofotômetro modelo Hach DR 5000, com varredura na faixa de comprimento de onda de 300 a 800 nm, localizado no

Departamento de Tecnologia de Processos Bioquímicos do Instituto de Química da UERJ.

Preliminarmente, foi obtida a curva analítica do corante Amarelo Reactron, a partir da varredura espectrofotométrica de soluções preparadas com diferentes concentrações conhecidas deste corante, sendo identificado o pico de absorção máxima característico do Amarelo Reactron, em 424 nm.

Os dados para construção da curva absorvância *versus* concentração, bem como a equação gerada a partir dela, utilizada para o cálculo das concentrações das soluções, encontram-se disponíveis no APÊNDICE B.

O percentual de descoloração das amostras foi calculado com base na equação (1):

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{[(C_0 - C_t)]}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

onde C_0 é a concentração de corante na solução inicial em mg L^{-1} e C_t é a concentração de corante após o tratamento.

Tendo em vista que, para a realização dessa análise, não deve haver material em suspensão, houve necessidade de filtração do produto reacional, oriundo dos testes fotocatalíticos e de adsorção, por meio de uma membrana de fibra de vidro.

2.3.2 Carbono Orgânico Total (COT)

A fim de avaliar a eficiência dos tratamentos, cujo objetivo foi não só a descoloração, mas também, a remoção da matéria orgânica, foi realizada a análise do carbono presente nas amostras de solução de corante, antes e após os testes de fotólise, adsorção e fotocatalíticos. Para determinar a concentração de matéria orgânica, as amostras foram submetidas a um Analisador de Carbono da marca Shimadzu, modelo TOC-L CSN. Parte das análises foi realizada no Departamento de Tecnologia de Processos Bioquímicos e as demais na Central Analítica Fernanda Coutinho e Laboratório de Caracterização Instrumental II, todos localizados no Instituto de Química da UERJ.

Essa técnica consiste, primeiramente, na quantificação de carbono, tanto na forma orgânica quanto inorgânica, presente em solução, o qual, ao longo da análise, é convertido em CO₂, obtendo-se, dessa forma, a concentração de carbono total (CT). Na sequência, carbono presente na forma inorgânica (CO₂ dissolvido, hidrogenocarbonatos e carbonatos), também é transformado em CO₂ e, então, obtida a concentração de Carbono Inorgânico (CI). Logo, a partir da equação (2), é possível calcular a concentração de Carbono Orgânico Total (COT):

$$COT = CT - CI \quad (2)$$

A remoção de COT foi avaliada de acordo com a equação (3):

$$Remoção\ de\ COT\ (\%) = \frac{[COT_0 - COT_t]}{COT_0} \times 100 \quad (3)$$

Onde COT₀ é o carbono orgânico total antes dos testes de fotólise, adsorção e fotocatalíticos e COT_t é o carbono orgânico total após os testes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos materiais sintetizados (itens 3.1 a 3.5) e nos testes de descontaminação realizados com o corante Amarelo Reactron (itens 3.6 e 3.7).

3.1 Difração de Raios X (DRX)

A apresentação dos difratogramas dos materiais sintetizados foi dividida em três grupos, Figuras 17, 18 e 19, reunidos de acordo com as proporções estequiométricas entre os metais empregados nas sínteses. Ao lado de cada difratograma, tem-se os estados de oxidação do ferro, correspondentes a cada tipo de estrutura.

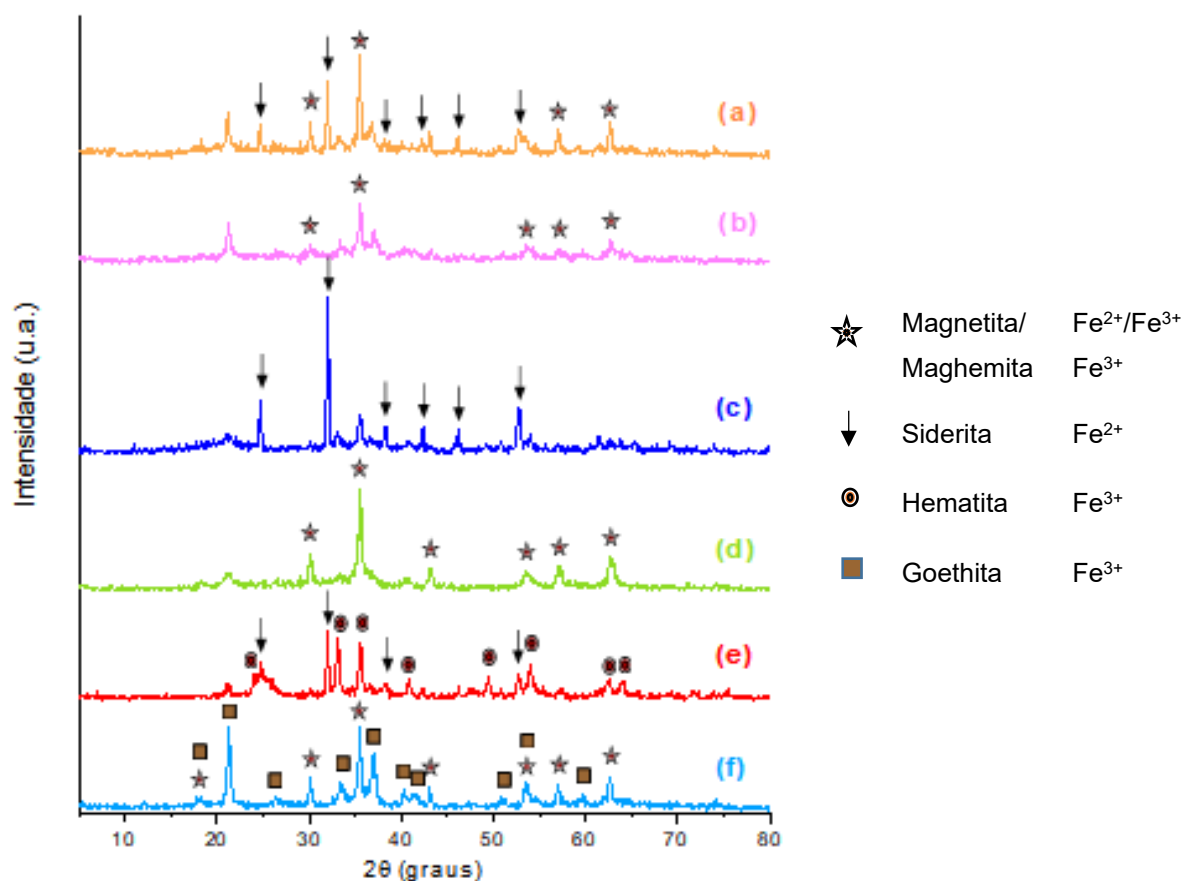
As fichas cristalográficas da base de dados PDF (*Powder Diffraction File*) serviram como padrão de referência para identificação das raia dos difratogramas dos materiais sintetizados.

A Figura 17 ilustra os difratogramas dos materiais Fe-Al e Fe-Ti, sintetizados na proporção 3:1. Observa-se que as sínteses geraram sólidos com estruturas bem distintas.

Nos difratogramas (b) e (d), referentes, respectivamente, às amostras $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$, preparadas por coprecipitação, não foi possível diferenciar as fases magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), tendo em vista que os picos característicos da magnetita, localizados em $30,01^\circ$, $35,42^\circ$, $43,05^\circ$, $53,39^\circ$, $56,94^\circ$ e $62,51^\circ$ (PDF# 19-0629), encontram-se em regiões praticamente idênticas às da maghemita, estes situados em $30,24^\circ$, $35,63^\circ$, $43,28^\circ$, $53,73^\circ$, $57,27^\circ$ e $62,92^\circ$ (PDF# 39-1346). Resultados similares foram obtidos por RUÍZ-BALTAZAR et al. (2015), ao sintetizarem nanoesferas de ferro, empregando cloreto de ferro como precursor e um polímero solúvel em água, como agente tensoativo, além de borohidreto de sódio como agente redutor, em temperatura ambiente e pH constante. Esta semelhança entre os dois padrões tem relação com o fato de a magnetita e a maghemita apresentarem estrutura cúbica e parâmetros de rede próximos. Sendo assim, torna-

se difícil diferenciá-las, mesmo que ambas as fases exibam alta cristalinidade. No entanto, alguns autores relatam a ocorrência, no padrão de DRX associado à fase maghemita, de dois picos adicionais localizados em 23,77° e 26,17°, que poderiam ser utilizados para diferenciá-la da fase magnetita (RUÍZ-BALTAZAR et al., 2015).

Figura 17 – Difratogramas dos materiais Fe-Al e Fe-Ti com proporção 3:1



Legenda: (a) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU); (b) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP); (c) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN); (d) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP); (e) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN); (f) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2).

Fonte: A autora, 2020.

No difratograma (a), correspondente à amostra $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), foi identificada a presença de magnetita e/ou maghemita, com picos em regiões já discutidas anteriormente, além de siderita, sendo os picos em 24,76°, 31,99°, 38,33°, 42,32°, 46,16° e 52,82° (PDF# 29-0696), típicos da siderita. Entretanto, o pico localizado em 21,05°, de intensidade considerável, não apresentou compatibilidade com nenhum dos perfis. Na tentativa de identificá-lo, não só este pico, mas também os picos em,

aproximadamente, 24,76°, 30,01°, 42,32°, dentre outros, coincidiram com um padrão de sulfato férrico (PDF# 42-0225), podendo ser atribuído a um resíduo de sulfato ferroso, reagente precursor, que sofreu oxidação durante a síntese. Já no difratograma do $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) (Figura 17(c)), observou-se somente a estrutura representativa da siderita. QU et al. (2011) obtiveram configuração semelhante ao sintetizarem siderita empregando ácido ascórbico, sulfato de ferro e carbonato de sódio, em solução aquosa, sendo a mistura levada à autoclave, sob a temperatura de 130 °C.

Vale ressaltar que, assim como descrito anteriormente, na Figura 17(c), também foram identificados dois picos que não foram coincidentes com a ficha cristalográfica da siderita. Para o pico em 21,05°, a mesma justificativa é válida, podendo ser atribuído ao sulfato férrico. Já com relação ao pico localizado em 35,53°, ao comparar-se o difratograma em questão com o padrão da ureia (PDF# 08-0822), não só este pico desconhecido (35,53°), mas também os situados em, aproximadamente, 24,76° e 38,33°, foram compatíveis com seu perfil cristalográfico, podendo se tratar, hipoteticamente, de ureia residual. Contudo, se equiparmos a Figura 17(c) com as Figuras 17(b) e 17(d), nota-se que, nessa mesma região, há um pico característico das fases magnetita/maghemita, porém de maior intensidade. Também pode-se supor que este pico se trate de magnetita/maghemita, apesar das demais raia não poderem ser visualizadas na Figura 17(c), talvez por estarem em menor proporção do que nos difratogramas (b) e (d). Mas, de fato, nada se pode afirmar, tendo em vista que as demais raia características, tanto da ureia quanto da magnetita/maghemita, não puderam ser visualizadas neste difratograma.

No que diz respeito ao difratograma (e), referente à amostra $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN), notam-se raia referentes não só à siderita, mas também, à fase cristalina da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em 24,14°, 33,15°, 35,61°, 40,85°, 49,48°, 54,09°, 62,45° e 64,00° (PDF# 33-0664), indicando a presença de hematita. O mesmo padrão foi encontrado por Silva (2015), ao sintetizar nanopartículas de hematita pelo método sonoquímico, utilizando soluções aquosas de cloreto férrico e hidróxido de sódio, sob irradiação ultrassônica de frequência de 40 kHz e potência de 155 W.

Já no difratograma (f), representativo da amostra $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2), novamente, foi identificada a presença de magnetita e/ou maghemita, porém, dessa vez, com a aparição de mais uma raia característica, em 18,27°, que não havia sido evidenciada nos difratogramas (a), (b) e (d). Nota-se, ainda, a presença da fase

goethita, com picos característicos localizados em 17,80°, 21,22°, 26,32°, 33,24°, 36,65°, 39,98°, 41,19°, 53,24° e 59,12° (PDF# 29-0713). NGUYEN, et al. (2017) obtiveram difratograma com perfil semelhante ao sintetizar nanopartículas de goethita, a partir de nitrato de ferro, em pH básico, com aquecimento da suspensão resultante em micro-ondas.

Ainda com relação aos difratogramas (a) e (b), o pico localizado em 21,05°, supostamente identificado como sendo representativo de sulfato férrico, no difratograma (a), também pode ser atribuído à goethita, a partir do momento em que se compara estes dois difratogramas ao difratograma (f). Inclusive o pico situado em, aproximadamente, 36,70°, comum aos difratogramas (a), (b) e (f), contribui para reforçar esta suposição. Contudo, mais uma vez, esta não é uma análise conclusiva, já que o software empregado na identificação das estruturas presentes nos materiais não especificou a presença de goethita nestes sólidos, provavelmente pela falta de picos suficientes coincidindo com o padrão

É importante destacar que, em nenhum dos difratogramas anteriores, foi possível identificar picos característicos tanto de compostos de alumínio quanto de titânio. A justificativa pode estar relacionada com a formação de fases amorfas de compostos de alumínio e de titânio.

A seguir, o Quadro 2 foi estruturado de modo que seja possível relacionar a metodologia de síntese empregada com as estruturas obtidas nos difratogramas da Figura 17. E, com base nesse quadro, algumas observações puderam ser feitas.

Primeiramente, pôde-se inferir que o emprego da ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), em conjunto com o sulfato ferroso, levou à obtenção de siderita uma vez que, nas sínteses nas quais houve o emprego dessa combinação de reagentes, pelo menos umas das estruturas identificadas corresponde à da siderita.

Com relação às duas sínteses por Hidrólise da Ureia, em que houve o emprego dos metais Fe e Al, e sulfato ferroso como precursor, foram utilizados os mesmos reagentes, havendo uma única diferença na metodologia de preparo dos materiais, que foi a introdução do nitrogênio em uma delas, com o propósito de evitar a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} . Sendo assim, pôde-se supor que a presença do N_2 inibiu a formação da magnetita, que é uma mistura de óxidos Fe^{+2} e Fe^{+3} , e/ou da maghemita, bem como dos outros óxidos de ferro com estados de oxidação (+3), havendo apenas a formação do carbonato de ferro (II), a siderita. Entretanto, ao compararmos as sínteses dos materiais Fe-Al e Fe-Ti, também por Hidrólise da Ureia, em presença de N_2 , dessa vez, observou-se a

formação de óxido de ferro (III), a hematita, quando empregado isopropóxido de titânio como precursor.

Comparando-se apenas as duas sínteses por Hidrólise da Ureia com emprego de N_2 , fases diferentes foram obtidas para os materiais Fe-Al, não sendo observada a presença da siderita na amostra HUN- $FeCl_2$, comum às sínteses envolvendo o uso da ureia. A diferença entre o $Fe_{0,75}Al_{0,25}$ (HUN- $FeCl_2$) e o $Fe_{0,75}Al_{0,25}$ (HUN), está no sal precursor de Fe, desta vez, cloreto de ferro, o que aparentemente interferiu na estrutura final obtida, apesar da proporção entre Fe-Al e a metodologia terem sido as mesmas.

No que diz respeito ao método de coprecipitação, as estruturas obtidas foram magnetita e/ou maghemita, independentemente dos precursores e dos metais empregados em menor proporção, se alumínio ou titânio.

Na Figura 18, encontram-se os difratogramas dos materiais Fe-Al preparados na proporção molar 2:1. Para fins de comparação, o difratograma da amostra $Fe_{0,75}Al_{0,25}$ (HUN- $FeCl_2$), também é apresentado nesta figura.

A goethita apresenta-se como estrutura comum aos difratogramas das amostras $Fe_{0,75}Al_{0,25}$ (HUN- $FeCl_2$) (Figura 18(a)), $Fe_{0,67}Al_{0,33}$ (PPN) (Figura 18(b)) e $Fe_{0,67}Al_{0,33}$ (HDT) (Figura 18(c)), cuja localização dos picos característicos já foi citada anteriormente. No entanto, para os materiais correspondentes aos difratogramas (b) e (c), cuja configuração mostra-se semelhante, foi constatada apenas a presença da goethita. Vale ressaltar que a metodologia e, inclusive, os sais precursores utilizados nas sínteses dos respectivos materiais foram diferentes, havendo consonância apenas na proporção entre Fe-Al (2:1). Segundo Oliveira et al. (2007), goethita pode ser obtida a partir de cloreto férrico. Já Cavalcante et al. (2017) sintetizaram o mesmo óxido empregando sulfato ferroso como precursor. Ambos os autores adotaram a metodologia descrita por Cornell e Schwertmann (2003).

Quadro 2 – Metodologias de síntese e as respectivas fases cristalinas identificadas nos materiais sintetizados na proporção 3:1

Metodologia de Síntese				
Estruturas	Material	HU	HUN	PP
	Fe-Al	Siderita (FeCO ₃) Magnetita (Fe ₃ O ₄) Maghemita (γ-Fe ₂ O ₃)	Siderita (FeCO ₃)	Magnetita (Fe ₃ O ₄) Maghemita (γ-Fe ₂ O ₃)
	Fe-Al (FeCl ₂)	-	Magnetita (Fe ₃ O ₄) Maghemita (γ-Fe ₂ O ₃) Goethita (α-FeOOH))	-
	Fe-Ti	-	Siderita (FeCO ₃) Hematita (α-Fe ₂ O ₃)	Magnetita (Fe ₃ O ₄) Maghemita (γ-Fe ₂ O ₃)

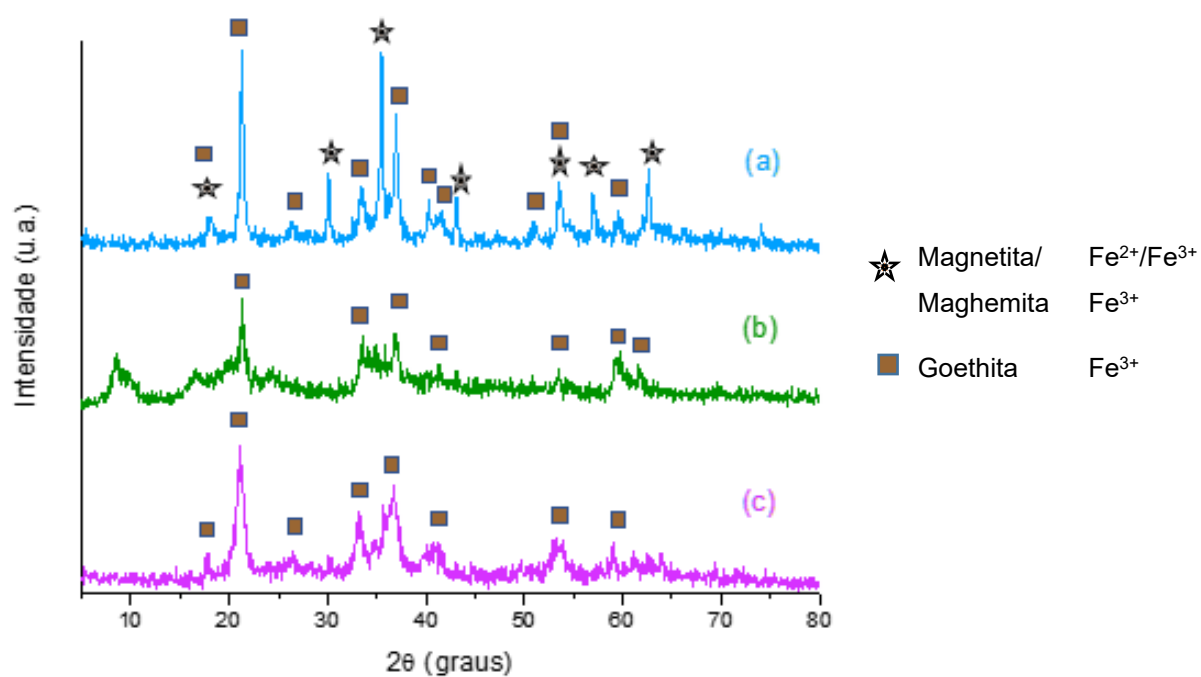
Legenda: HU – Hidrólise da Ureia; HUN - Hidrólise da Ureia com borbulhamento de N₂; PP - Coprecipitação.

Fonte: A autora, 2020.

Por fim, na Figura 19, tem-se representado o difratograma do Zn-Fe.

O difratograma expressa a estrutura típica do óxido de zinco ou zínica, sua forma mineral, com picos característicos em 31,77°, 34,42°, 36,25°, 47,54°, 56,60°, 62,86°, 67,96°, 69,10°, 72,56° e 76,95° (PDF# 36-1451). Nesse caso, a presença de compostos de ferro não foi identificada, podendo ser atribuída à geração de compostos amorfos. Ma et al. (2011), ao sintetizarem nanopartículas de ZnO, através do método de coprecipitação, empregando sulfato de zinco e carbonato de sódio, sob temperatura de 80 °C, obtiveram difratograma com perfil bastante similar.

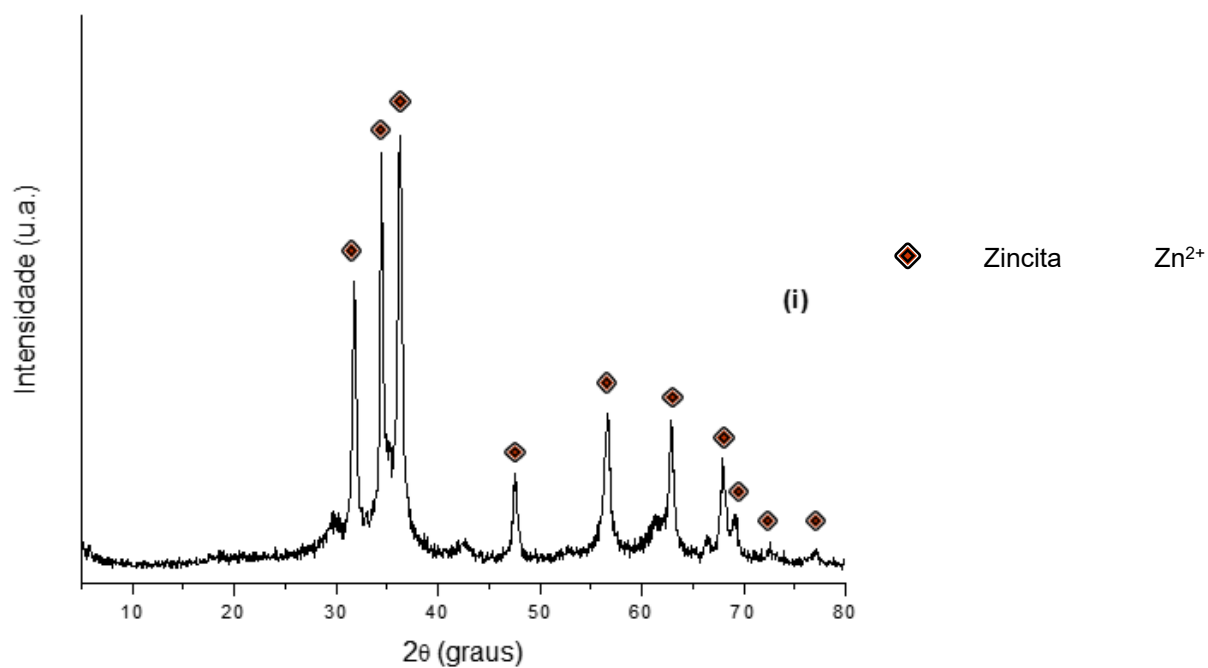
Figura 18 – Difratomogramas dos materiais Fe-Al com proporção 2:1



Legenda: (a) – Fe_{0,75}Al_{0,25} (HUN-FeCl₂); (b) – Fe_{0,67}Al_{0,33} (PPN); (c) – Fe_{0,67}Al_{0,33} (HDT).

Fonte: A autora, 2020.

Figura 19 – Difratomograma do Zn-Fe



Legenda: (i) - Zn_{0,75}Fe_{0,25} (PP).

Fonte: A autora, 2020.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

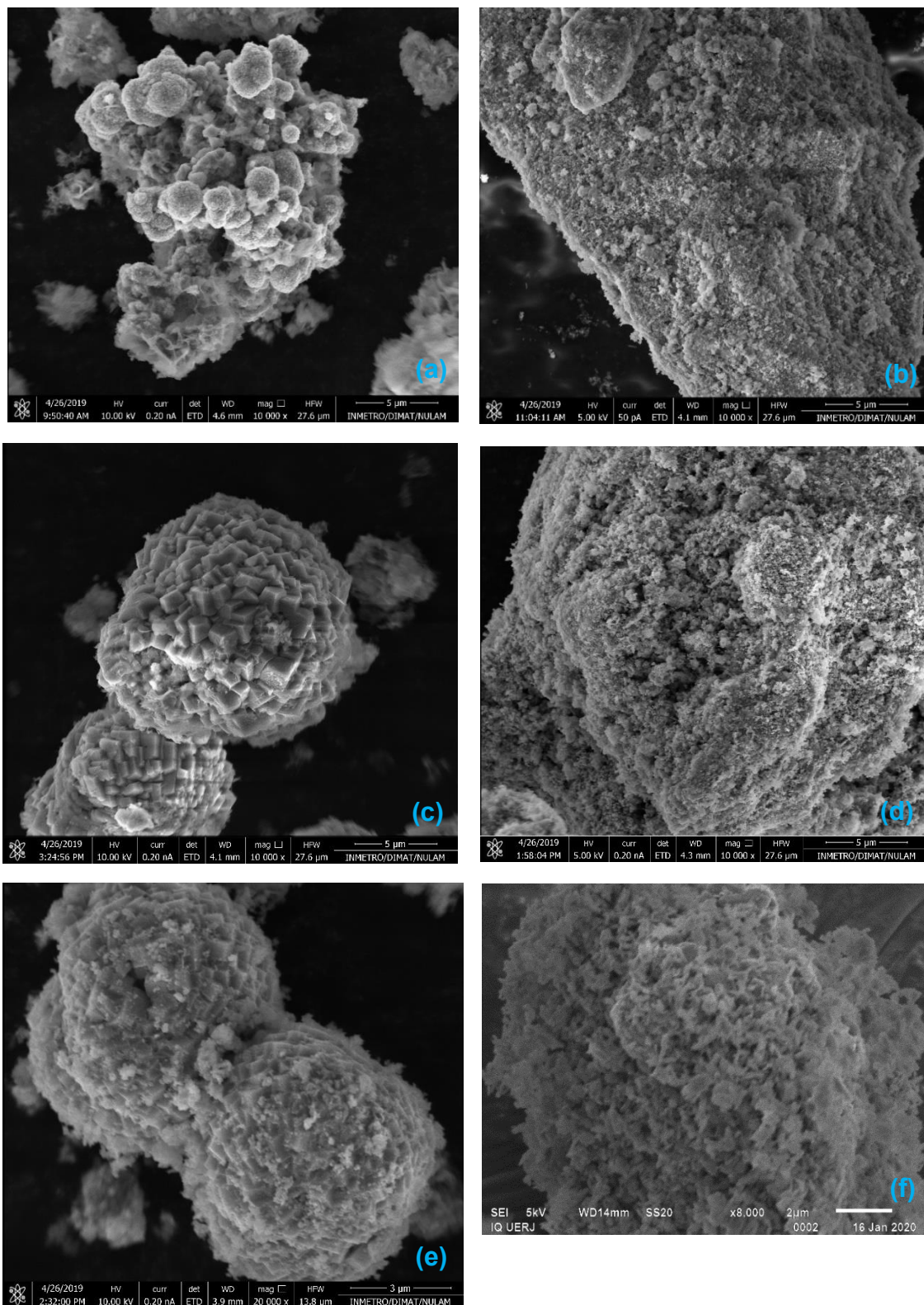
Assim como no tópico anterior, as micrografias foram agrupadas de acordo com as proporções estequiométricas entre os metais empregados nas sínteses, nas Figuras 20, 21 e 22.

Nas Figuras 20(b) e 20(d), referentes às amostras de $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP), as imagens ilustram materiais bastante similares, sendo constituídos por aglomerados de partículas de aspecto homogêneo. Porém, não é possível definir a morfologia dessas partículas, tendo em vista que, aparentemente, se trata de partículas muito pequenas, e que o microscópio utilizado nas análises não possuía resolução suficiente para conseguir detalhá-las, mesmo com ampliação máxima, conforme pode ser consultado no APÊNDICE C. A metodologia empregada na síntese desses materiais foi a mesma (PP), além de serem constituídos pela(s) mesma(s) fase(s), magnetita e/ou maghemita.

Em seu trabalho, Legodi e Dewaal (2007), utilizando o método de coprecipitação, obtiveram partículas pseudocúbicas de magnetita, por meio da combinação de uma solução aquosa de um precursor de ferro, sintetizado em laboratório, composto em sua maioria por íons Fe^{2+} , com uma solução de hidróxido de amônio, sendo a mistura submetida ao processo de envelhecimento em temperatura ambiente. O precipitado de magnetita formado foi aquecido em forno, à temperatura de 200 °C, resultando em partículas de maghemita de morfologia irregular, com tamanhos menores que 1 μm .

Na literatura, é muito comum encontrar trabalhos em que a maghemita é obtida a partir da oxidação da magnetita. Nurdin et al. (2014) descreveram a obtenção de partículas esféricas de maghemita, com formação de alguns aglomerados, através do método de coprecipitação. Primeiramente, magnetita foi sintetizada, a partir da mistura de soluções de cloreto férrico e cloreto ferroso, com posterior adição de solução de hidróxido de amônio, em temperatura ambiente. O precipitado formado (magnetita) foi então submetido à agitação em solução de ácido nítrico, lavado e oxidado, a 90 °C, em presença de solução de nitrato férrico, dando origem à maghemita.

Figura 20 – Micrografias dos materiais Fe-Al e Fe-Ti com proporção 3:1



Legenda: (a) – $\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ (HU); (b) – $\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ (PP); (c) – $\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ (HUN); (d) – $\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}$ (PP); (e) – $\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}$ (HUN); (f) – $\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ (HUN- FeCl_2).

Fonte: A autora, 2020.

Já na Figura 20(a), representativa do $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), observa-se uma morfologia heterogênea, sendo o material constituído por aglomerados de partículas pseudoesféricas, menores que 3 μm , e de outras formas sem definição geométrica específica. Nessa amostra, a partir da análise de DRX, foi identificada a presença das estruturas magnetita e/ou maghemita e siderita.

Li et al. (2012) verificaram que era possível sintetizar magnetita sob diferentes formas ao variar o sal precursor e o precipitante, através do método hidrotérmico. Microcubos de magnetita puderam ser obtidos ao dissolver cloreto ferroso e cloreto férrico em água, sob condições inertes, com posterior adição de peróxido de hidrogênio à mistura, sendo esta levada à autoclave, à temperatura de 140 °C. Quando apenas um dos cloretos foi empregado na síntese, formas distintas foram alcançadas. Cloreto férrico deu origem a aglomerados de elementos de forma irregular, enquanto o uso de cloreto ferroso gerou partículas elipsoidais. Também foram feitos ensaios utilizando ambos os cloretos, porém com a substituição do peróxido de hidrogênio, ora por hidrogenocarbonato de amônio, ora por ureia, levando à formação de nanotubos e de nanoesferas, respectivamente. QU et al. (2011) também demonstraram ser possível obter microesferas de magnetita a partir da calcinação de microesferas de siderita, até a temperatura de 300 °C, na presença de ar.

As micrografias do $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) e do $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN) exibiram uma morfologia irregular, ora composta por partículas esféricas, ora por aglomerados sem forma definida, menores que 10 μm . Nas Figuras 20(c) e 20(e), tem-se imagens bastante semelhantes, representativas da superfície de esferas, composta por subunidades poliédricas. Os materiais foram preparados utilizando a mesma metodologia (HUN), e são constituídos por uma fase em comum, a siderita. Entretanto, no sólido (e), observa-se a presença de pequenos fragmentos na superfície das esferas, o que pode estar atrelado à presença da hematita, que também faz parte da composição do material.

QU et al. (2011) obtiveram siderita na forma esférica, constituída por micro cristais poliédricos, semelhante à morfologia das imagens das Figuras 20(c) e 20(e). A síntese foi processada a partir de uma solução aquosa de ácido ascórbico, com posterior adição de sulfato ferroso, seguido de mistura com solução aquosa de carbonato de sódio, sendo levada à autoclave à temperatura de 130 °C. Yang et al. (2014) também obtiveram microesferas monodispersas, porém formadas por

subunidades semelhantes à roda com perfil trilobado, ou seja, na forma de lóbulos, com três vértices simétricos. No procedimento de preparação da siderita, sulfato ferroso e ácido ascórbico foram misturados em água deionizada, seguido da adição de ureia, sendo a solução transferida para uma autoclave e tratada a 160°C.

Na literatura, há relatos de hematitas obtidas sob diferentes formas, tais como nanotubos, nanofios, nanobastões, nanocubos, nanoestruturas em flocos bidimensionais, sintetizadas por várias técnicas, incluindo processo sol-gel, hidrotérmico, precipitação química, micro-ondas, oxidação térmica em alta temperatura, entre outros. Ma et al. (2010) produziram hematitas de diferentes tamanhos e formas ao variar o tempo de reação e/ou reagentes empregados. Nanopoliedros, predominantemente constituídos por cristais octaédricos, foram produzidos ao dissolver cloreto férrico em solução aquosa de amônia, sob leve agitação, com formação de precipitado, o qual foi levado à autoclave, à temperatura de 180 °C. Quando a dissolução do FeCl_3 processou-se apenas em água, nanopartículas irregulares de hematita foram formadas. Já quando o tempo de reação se estendeu por 24 horas, um agregado de nanopartículas na forma de microtubos pôde ser obtido. Outro tipo de morfologia foi alcançada por Ayachi et al. (2015) ao sintetizar hematita, também pelo método hidrotérmico, porém com emprego de ureia. No experimento, foi utilizada uma solução aquosa contendo cloreto férrico e ureia, sobre a qual foi gotejada solução de hidróxido de sódio, levando à formação de um precipitado. A suspensão foi transferida para autoclave, sendo mantida a 200°C. Por fim, o produto foi centrifugado, lavado, seco e calcinado a 450 °C, dando origem a nanoplacas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, constituídas por nanobastões.

Na micrografia da Figura 20(f), referente ao $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2), observam-se aglomerados constituídos por partículas irregulares, com tamanho menor que 2 μm . Nessa amostra, além da magnetita e/ou maghemita, também há a presença de goethita.

Estudos realizados por Wang et al. (2013) levaram à obtenção de partículas na forma de microesferas ocas, de superfície externa rugosa, ao sintetizarem goethita pelo método hidrotérmico com o emprego de ureia. Na síntese, nitrato férrico, ácido oxálico e ureia foram dissolvidos em água destilada, sob temperatura ambiente. Após agitação, a solução foi conduzida à autoclave, à temperatura de 140°C.

A Figura 21 ilustra as micrografias dos materiais Fe-Al com proporção 2:1. Para fins de comparação, a micrografia do $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2) também aparece nesta figura.

As imagens da Figuras 21, representativas dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2) (já discutida anteriormente), $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT), possuem como característica comum a presença de goethita, e através de nenhuma delas, foi possível identificar a morfologia desses materiais.

Estudos realizados por Li et al. (2010) levaram à obtenção de $\alpha\text{-FeOOH}$ na forma de nanobastões. Em uma das rotas de síntese, FeCl_3 e FeCl_2 foram dissolvidos em água destilada, contendo poli (etilenoglicol). Em seguida, NaOH foi adicionado à solução. A suspensão foi agitada, à temperatura ambiente e, então, transferida para uma autoclave, onde foi mantida a 120°C . Em outra rota, apenas um dos cloretos (FeCl_3) foi utilizado, levando à obtenção de uma mesma morfologia, porém com bastões mais espessos. Os autores justificaram o emprego simultâneo de dois sais de ferro pelo fato de íons ferrosos poderem facilitar a transformação da ferrihidrita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) em goethita, devido ao efeito catalítico promovido pelo Fe (II).

Outras morfologias de goethitas sintéticas também são relatadas na literatura. Segundo Khan et al. (2017), nanopartículas esféricas ou ovais puderam ser obtidas pelo método de coprecipitação assistido por refluxo. Nessa síntese, uma solução contendo FeCl_2 dissolvido em 2-propanol foi adicionada a uma outra solução composta por FeCl_3 , também em 2-propanol. A mistura reacional foi submetida ao refluxo, a 85°C . Após certo tempo, uma solução aquosa de NaOH foi adicionada gota a gota à mistura, mantendo-se o refluxo.

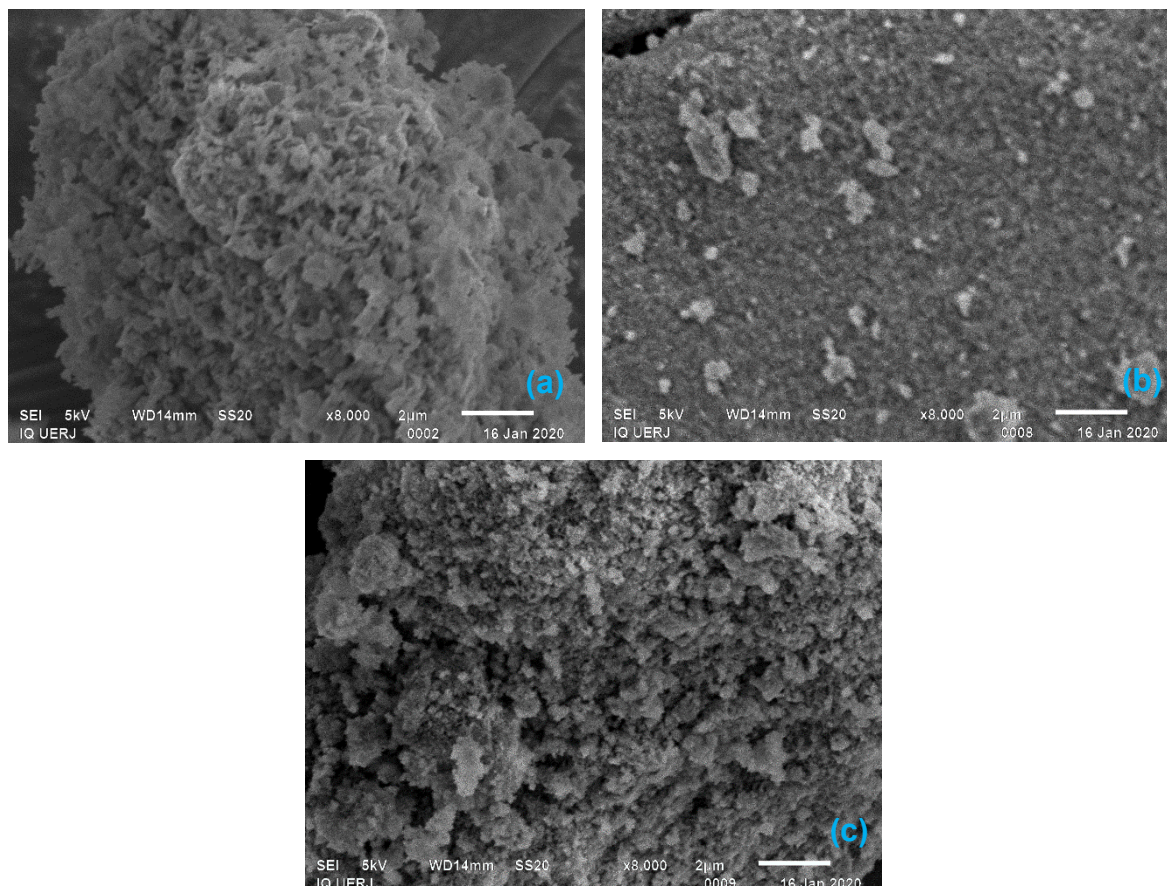
A Figura 22 ilustra a micrografia do Zn-Fe.

Da mesma maneira que nas Figuras 20(b) e 20(d) e 21(b) e 21(c), a Figura 22, referente ao $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP), exibe a imagem de um grande aglomerado, com partículas de tamanhos variados, não sendo possível detalhar sua morfologia, pelos mesmos motivos citados anteriormente. Na literatura, há relatos de obtenção de diferentes formas de óxido de zinco, dependendo da metodologia e/ou reagentes empregados.

Abdel-Baset e Belhaj (2021) obtiveram nanopartículas de óxido de zinco com morfologia semelhante a esferas, e com formação de poucos agregados, pelo método de coprecipitação, por meio de solução aquosa mista de ZnSO_4 e NaOH, a qual foi mantida sob agitação, em temperatura ambiente, com posterior centrifugação para

separação do precipitado produzido ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Para formação do óxido de zinco, o hidróxido foi calcinado à temperatura de 400 °C.

Figura 21 – Micrografias dos materiais Fe-Al com proporção 2:1

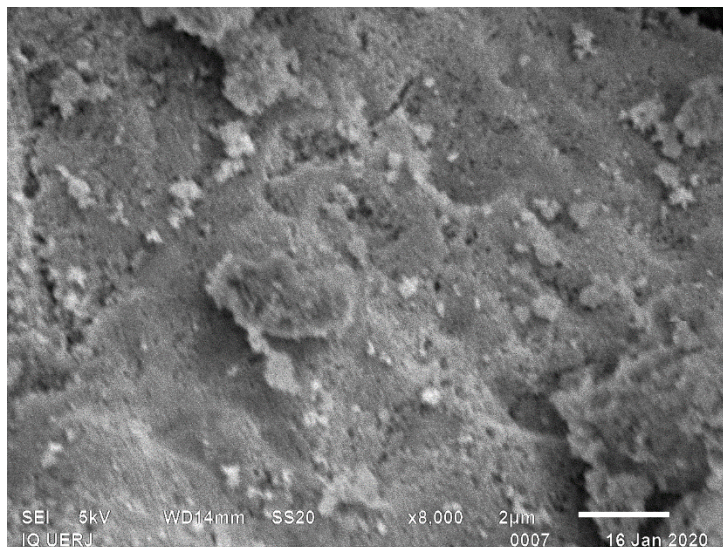


Legenda: (a) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2); (b) – $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN); (c) – $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT).

Fonte: A autora, 2020.

Utilizando o mesmo método de coprecipitação, porém assistido por refluxo e com reagentes distintos, Jamil et al. (2021) obtiveram óxido de zinco na forma de grandes aglomerados, com fragmentos minúsculos em sua superfície. Segundo os autores, as partículas sintetizadas mostraram-se irregulares, com tamanhos tanto em escala nanométrica quanto micrométrica. Na síntese, nitrato de zinco foi dissolvido em uma solução de propanol e água (50:50), sendo então misturado a uma solução aquosa de hidróxido de sódio. A solução resultante foi submetida ao refluxo, a 85°C, com posterior etapa de calcinação do produto reacional a 550°C.

Figura 22 – Micrografia do Zn-Fe



Legenda: $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP).

Fonte: A autora, 2020.

Já Redha et al. (2021) chegaram a formas esféricas de zincita, também a partir do método de coprecipitação, porém empregando uma solução de acetato de zinco di-hidratado, mantida a 60 °C, sob agitação, com adição gradual de solução de hidróxido de sódio, com razão molar de 1:6 de zinco em relação ao hidróxido, promovendo a precipitação do óxido de zinco.

3.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

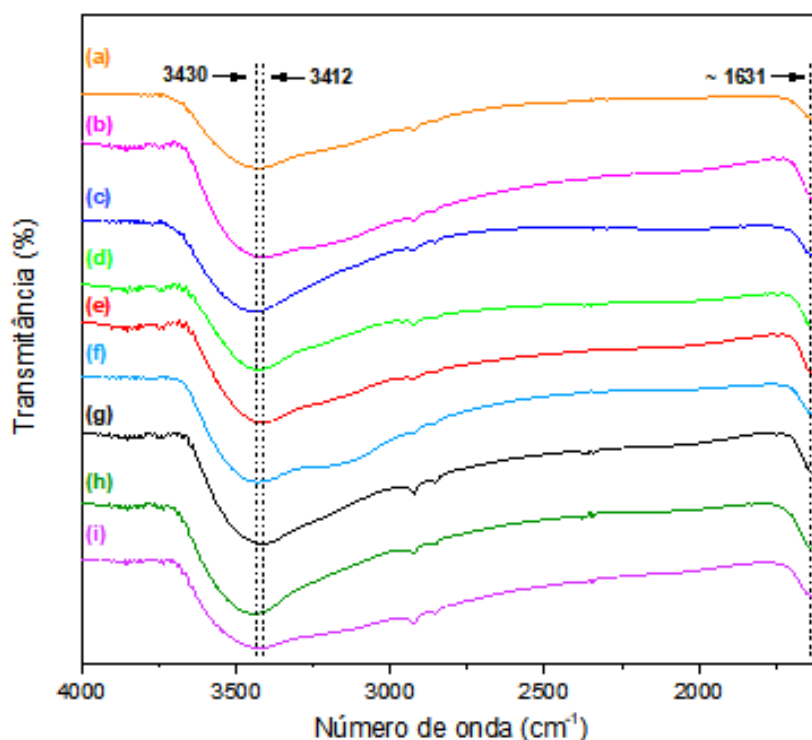
Nas Figuras 23, 24, 25, 26 e 27 são apresentados os espectros no infravermelho dos materiais Fe-Al, Fe-Ti e Zn-Fe, os quais foram agrupados não só de acordo com a similaridade de seus perfis, mas também com base nos sais de metais precursores empregados nas sínteses e proporções estequiométricas entre os metais. Por meio dos espectros, foi possível observar as bandas vibracionais que compõem os materiais, permitindo a identificação dos ligantes, grupos funcionais que os constituem, de acordo com a faixa de número de onda em que se encontram.

Em função da similaridade dos perfis, em determinada região do infravermelho, a Figura 23 apresenta os espectros de todos os sólidos na faixa de frequência de 4000 – 1600 cm^{-1} .

Com base na literatura, bandas de absorção largas e intensas, centradas na região de 3400 – 3200 cm^{-1} , são típicas de água livre adsorvida (NYQUIST; KAGEL, 1971). Em todos os espectros, tem-se bandas com essas características, que, apesar de estarem um pouco deslocadas, variando de 3430 – 3412 cm^{-1} , podem ser atribuídas à água livre. Já na região próxima a 1650 cm^{-1} , característica do movimento de flexão H-O-H (NYQUIST; KAGEL, 1971), também há uma banda presente em todos os espectros, na faixa de 1634 - 1628 cm^{-1} .

Posteriormente, a Figura 24 apresenta os espectros dos materiais Fe-Al com proporção 3:1, na região de 1600 – 400 cm^{-1} .

Figura 23 – Espectros no Infravermelho dos materiais Fe-Al, Fe-Ti e Zn-Fe

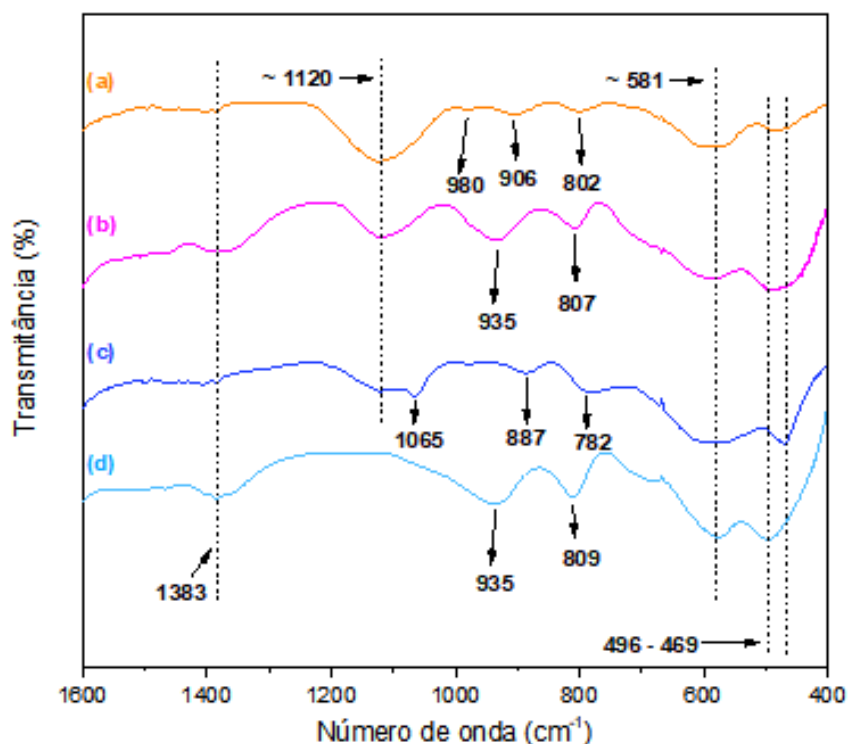


Legenda: (a) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU); (b) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP); (c) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN); (d) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP); (e) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN); (f) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2); (g) – $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP); (h) – $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN); (i) – $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT).

Fonte: A autora, 2021.

As bandas situadas em 1383 cm^{-1} , nos espectros (a), (b) e (c), e em 802 e 807 cm^{-1} , nos espectros (a) e (b), podem ser atribuídas à presença de carbonato ou nitrato ($890 - 800\text{ cm}^{-1}$ e $850 - 800\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, segundo Nyquist e Kagel (1971)) ou, ainda, a ambos os compostos, cujas bandas podem estar sobrepostas. Já no espectro (d), as bandas em 1383 e 809 cm^{-1} , provavelmente, se referem apenas ao nitrato. No entanto, na literatura, as bandas localizadas na região de $1530 - 1320\text{ cm}^{-1}$ (carbonato) e $1520 - 1280\text{ cm}^{-1}$ (nitrato) são caracteristicamente fortes (NYQUIST; KAGEL, 1971), porém no espectro apresentam-se com baixa intensidade, podendo se tratar de bandas representativas de algum resíduo da síntese, o que justificaria um sinal fraco. Já as bandas em, aproximadamente, 1120 cm^{-1} (espectros (a), (b) e (c)), em 1065 cm^{-1} (espectro (c)) e em 980 cm^{-1} (espectro (a)), surgem em regiões características de sulfato que, de acordo com Nyquist e Kagel (1971), estão localizadas nas frequências de vibração de $1210 - 1040\text{ cm}^{-1}$ e $1030 - 960\text{ cm}^{-1}$.

Figura 24 – Espectros no Infravermelho dos materiais Fe-Al com proporção 3:1



Legenda: (a) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU); (b) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP); (c) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN); (d) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2).

Fonte: A autora, 2021.

Com relação às demais bandas de absorção, pode-se indicar que a banda localizada em 935 cm^{-1} , nos espectros (b) e (d), tenha correspondência com a vibração de flexão O-H (938 cm^{-1} , conforme Cambier (1986)). Nos espectros (a) e (c), as bandas situadas em 906 cm^{-1} e em 887 cm^{-1} , respectivamente, podem estar relacionadas com carbonato ($890\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, segundo Nyquist e Kagel (1971)). No entanto, a banda em 887 cm^{-1} também pode ser representativa da vibração Al-O (884 cm^{-1} , por Liu, C. et al. (2012)). Já a banda em 782 cm^{-1} (espectro (c)), supostamente se refere a um nitrato residual ($770\text{ -- }715\text{ cm}^{-1}$, segundo Nyquist e Kagel (1971)). No espectro (d), a banda em 809 cm^{-1} , já citada anteriormente, também pode estar associada à deformação da hidroxila (Fe-OH) da goethita (799 cm^{-1} , conforme Kar e Equeenuddin (2019)), assim como as bandas em 802 cm^{-1} (espectro (a)) e em 807 cm^{-1} (espectro (b)) que, juntamente com a banda em 935 cm^{-1} (espectro (b)), confirmam a suposição feita na avaliação dos resultados de DRX, que diz respeito à possibilidade de, também, haver goethita fazendo parte da composição dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP).

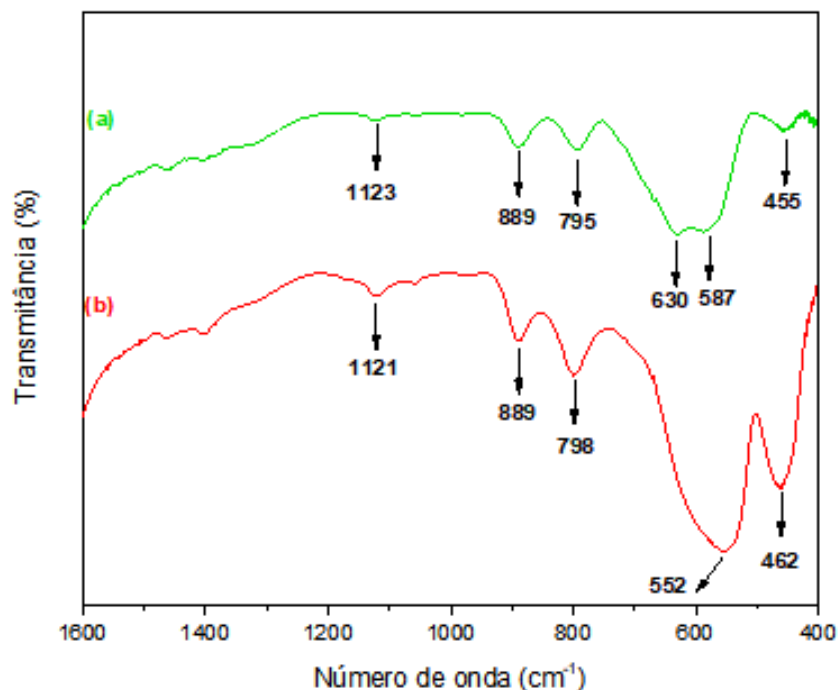
Por fim, bandas que podem estar relacionadas à ligação Fe-O, em aproximadamente 581 cm^{-1} , podem ser visualizadas em todos os espectros. Esse estiramento pode ser atribuído tanto à magnetita quanto à maghemita (570 cm^{-1} e 590 cm^{-1} , respectivamente, conforme Stoia, Istrate e Păcurariu (2016)), tendo em vista que suas bandas estão localizadas em regiões do espectro infravermelho de número de onda muito próximos. Já as bandas na região de $496\text{ -- }469\text{ cm}^{-1}$, nos espectros (a) – (d) também podem ser atribuídas à vibração Al-O (479 cm^{-1} , segundo Liu, C. et al. (2012)).

Vale ressaltar que não houve evidências que convergissem para a hipótese acerca da presença de ureia no sólido $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN), conforme mencionado na discussão referente ao difratograma desse material.

Na sequência, a Figura 25 ilustra os espectros dos materiais Fe-Ti com proporção 3:1, na região de $1600\text{ -- }400\text{ cm}^{-1}$.

Bandas de absorção em 1123 cm^{-1} (espectro (a)) e em 1121 cm^{-1} (espectro (b)) estão situadas em uma região do espectro que é característica de vibração de sulfato ($1210\text{ -- }1040\text{ cm}^{-1}$, por Nyquist e Kagel (1971)). Já as bandas em 889 cm^{-1} , em ambos os espectros, ocorrem em região típica de carbonato ($890\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, segundo Nyquist e Kagel (1971)). Na região próxima a 820 cm^{-1} , tem-se bandas em 795 e 798 cm^{-1} , atribuídas à vibração da ligação Ti-O-Ti (JEDRZEJCZAK et al., 2020).

Figura 25 – Espectros no Infravermelho dos materiais Fe-Ti com proporção 3:1



Legenda: (a) – Fe_{0,75}Ti_{0,25} (PP); (b) – Fe_{0,75}Ti_{0,25} (HUN).

Fonte: A autora, 2021.

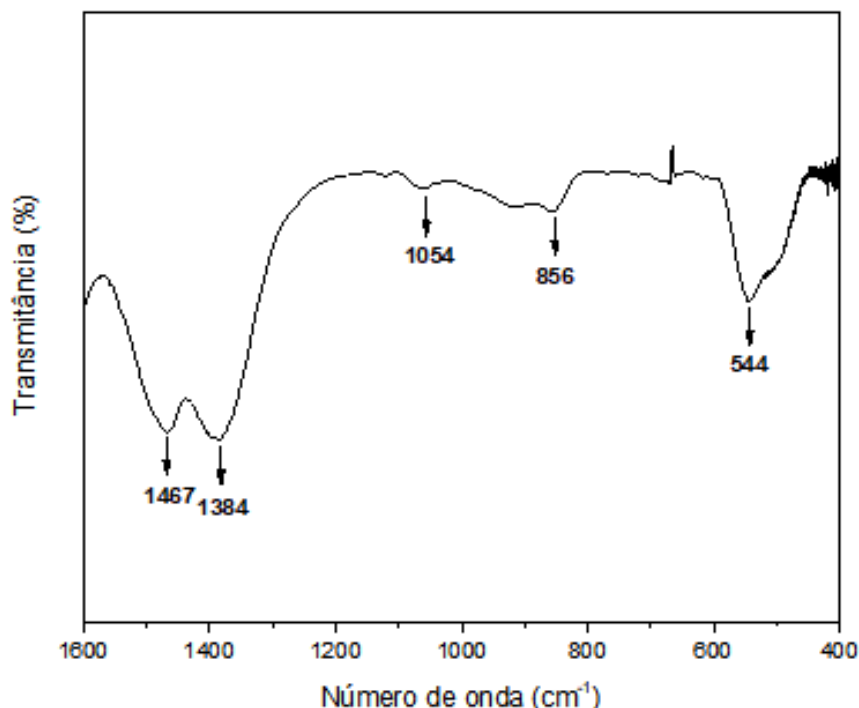
Tratando-se apenas do espectro (a), a banda localizada em 630 cm⁻¹ pode ser relacionada ao estiramento Fe-O da fase maghemita (630 cm⁻¹, de acordo com Stoia, Istratie e Păcurariu (2016)), enquanto a banda em 587 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração de ligação Fe-O tanto da magnetita quanto da maghemita (570 cm⁻¹ e 590 cm⁻¹, respectivamente, conforme Stoia, Istratie e Păcurariu (2016)). Já a banda em 455 cm⁻¹ pode ser representativa tanto da vibração de ligação Ti-O (430 cm⁻¹, por Mahalingam et al. (2017)), quanto da ligação Fe-O de maghemita (430 cm⁻¹, por Stoia, Istratie e Păcurariu (2016)).

Analisando apenas o espectro (b), as bandas em 552 e 462 cm⁻¹, são características de hematita (540 e 464 cm⁻¹, conforme Kar e Equeenuddin (2019)).

Na Figura 26, encontra-se o espectro do Zn-Fe com proporção 3:1, também na região de 1600 – 400 cm⁻¹.

Primeiramente, nota-se um dubleto formado pelas bandas em 1467 e 1384 cm⁻¹. Esse dubleto, juntamente com as bandas em 1054 e 856 cm⁻¹, são característicos da vibração de grupos de nitrato e/ou carbonato, segundo Nyquist e Kagel (1971), cujos relatos na literatura citam a ocorrência dessas vibrações nas regiões de 1530 -

Figura 26 – Espectro no Infravermelho do Zn-Fe com proporção 3:1



Legenda: $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP).

Fonte: A autora, 2021.

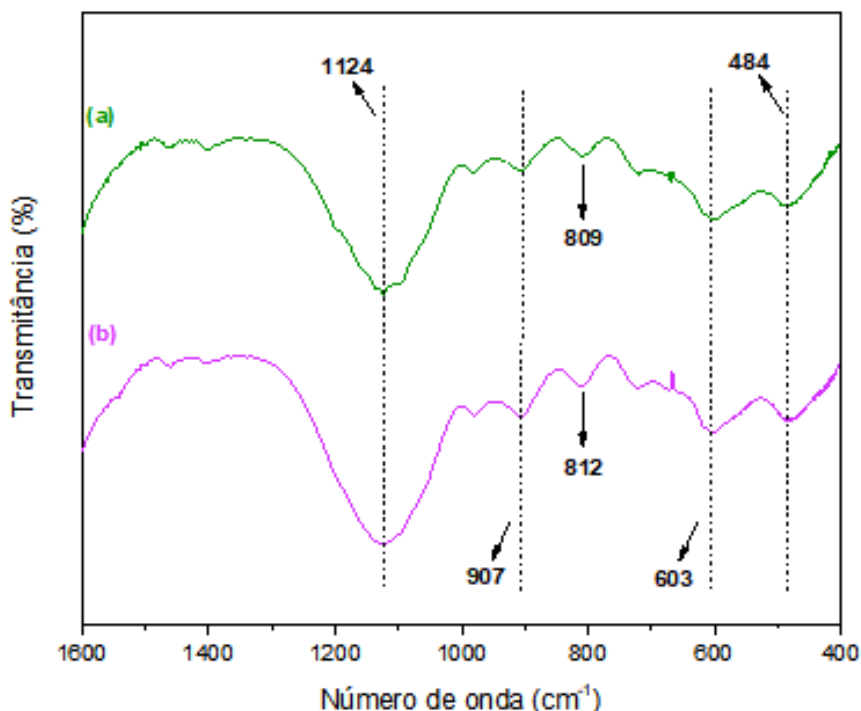
1320 cm^{-1} e $890 - 800\text{ cm}^{-1}$, para carbonato, e $1520 - 1280\text{ cm}^{-1}$ e $850 - 800\text{ cm}^{-1}$, para nitrato.

A banda em 544 cm^{-1} pode estar associada à vibração de estiramento tanto da ligação Zn-O quanto da ligação Fe-O. Hassan et al. (2014) e Yedurkar, Maurya e Mahanwar (2016) relataram absorção característica da ligação Zn-O na região de 551 e 533 cm^{-1} , respectivamente. Entretanto, Ghazkoob et al. (2021) identificaram a banda em 548 cm^{-1} como sendo pertencente à vibração de ligação Fe-O.

Por fim, na Figura 27, tem-se os espectros dos materiais Fe-Al com proporção 2:1, mantendo-se a região de análise, na faixa de $1600 - 400\text{ cm}^{-1}$.

A princípio, a banda intensa em 1124 cm^{-1} , que aparece em ambos os espectros, surge em região característica de sulfato, conforme discutido anteriormente. Entretanto, no espectro (b), não houve o emprego de sulfato na síntese do sólido. Logo, verificou-se que essa banda também pode ser atribuída à vibração de flexão da hidroxila ligada ao metal (Fe-OH) (1125 cm^{-1} , de acordo com Chen et al. (2012)).

Figura 27 – Espectros no Infravermelho dos materiais Fe-Al com proporção 2:1



Legenda: (a) – $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN); (b) – $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT).

Fonte: A autora, 2021.

Já as bandas em 907 cm^{-1} (espectros (a) e (b)), em 809 cm^{-1} (espectro (a)) e em 812 cm^{-1} (espectro (b)), aparentemente, correspondem à deformação da hidroxila presente na goethita (894 e 799 cm^{-1} , conforme Kar e Equeenuddin (2019)). As bandas em 603 e 484 cm^{-1} , também presentes em ambos os espectros, podem ser atribuídas à vibração da ligação Al-O (621 e 479 cm^{-1} , segundo Liu, C. et al. (2012)).

Vale ressaltar que, na síntese do $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2) (Figura 24(d)) e do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT) (Figura 27(b)), foram empregados cloretos como reagentes precursores. Porém, bandas referentes à vibração de ligação de cloreto ocorrem na faixa de frequência de $300 - 200\text{ cm}^{-1}$, de acordo com Pettinari e Santini (2000), região que não é contemplada pelo equipamento empregado nas análises.

No Quadro 3, encontra-se um resumo dos resultados discutidos anteriormente, bem como os reagentes precursores empregados em cada síntese e as estruturas identificadas por DRX para cada material sintetizado.

Quadro 3 – Resumo dos resultados de FTIR

Material	Reagentes precursores	Estruturas identificadas por DRX	Nº de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Referência
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HU)	FeSO ₄ Al(NO ₃) ₃ CH ₄ N ₂ O	magnetita (Fe ₃ O ₄) maghemita (γ-Fe ₂ O ₃) siderita (FeCO ₃)	3430	estiramento O-H de água livre adsorvida	NYQUIST; KAGEL, 1971
			1634	flexão H-O-H	
			1383 e 802	CO ₃ ²⁻ / NO ₃ ²⁻	
			1123 e 980	SO ₄ ²⁻	
			906	CO ₃ ²⁻	
			587	estiramento Fe-O	STOIA; ISTRATIE; PĂCURARIU, 2016
			482	Al-O	LIU, C. et al., 2012
Fe _{0,75} Al _{0,25} (PP)	FeSO ₄ Al(NO ₃) ₃ NaOH Na ₂ CO ₃	magnetita (Fe ₃ O ₄) maghemita (γ-Fe ₂ O ₃)	3412	estiramento O-H de água livre adsorvida	NYQUIST; KAGEL, 1971
			1629	flexão H-O-H	
			1383 e 807	CO ₃ ²⁻ / NO ₃ ²⁻	
			1118	SO ₄ ²⁻	
			935	flexão O-H	CAMBIER, 1986
			582	estiramento Fe-O	STOIA; ISTRATIE; PĂCURARIU, 2016
			487	Al-O	LIU, C. et al., 2012

Fonte: A autora, 2021.

Quadro 3– Resumo dos resultados de FTIR (continuação)

Material	Reagentes precursores	Estruturas identificadas por DRX	Nº de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Referência
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HUN)	FeSO ₄ Al(NO ₃) ₃ CH ₄ N ₂ O	siderita (FeCO ₃)	3430	estiramento O-H de água livre adsorvida	NYQUIST; KAGEL, 1971
			1631	flexão H-O-H	
			1383	CO ₃ ²⁻ / NO ₃ ²⁻	
			1123 e 1065	SO ₄ ²⁻	
			887	CO ₃ ²⁻ Al-O	NYQUIST; KAGEL, 1971 LIU, C. et al., 2012
			782	NO ₃ ²⁻	NYQUIST; KAGEL, 1971
			580	Fe-O	STOIA; ISTRATIE; PĂCURARIU, 2016
			469	Al-O	LIU, C. et al., 2012
Fe _{0,75} Ti _{0,25} (PP)	FeSO ₄ C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti NaOH Na ₂ CO ₃	magnetita (Fe ₃ O ₄) maghemita (γ-Fe ₂ O ₃)	3428	estiramento O-H de água livre adsorvida	NYQUIST; KAGEL, 1971
			1628	flexão H-O-H	
			1123	SO ₄ ²⁻	
			889	CO ₃ ²⁻	
			795	Ti-O-Ti	JEDRZEJCZAK et al., 2020
			630	estiramento Fe-O	STOIA; ISTRATIE; PACURARIU, 2016
			587	estiramento Fe-O	STOIA; ISTRATIE; PĂCURARIU, 2016
			455	Ti-O Fe-O	MAHALINGAM et al., 2017 STOIA; ISTRATIE; PĂCURARIU, 2016

Fonte: A autora, 2021.

Quadro 3 – Resumo dos resultados de FTIR (continuação)

Material	Reagentes precursores	Estruturas identificadas por DRX	Nº de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Referência
Fe _{0,75} Ti _{0,25} (HUN)	FeSO ₄ C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti CH ₄ N ₂ O	hematita (α-Fe ₂ O ₃) siderita (FeCO ₃)	3415	estiramento O-H de água livre adsorvida	NYQUIST; KAGEL, 1971
			1628	flexão H-O-H	
			1121	SO ₄ ²⁻	
			889	CO ₃ ²⁻	
			798	Ti-O-Ti	JEDRZEJCZAK et al., 2020
			552 e 462	Fe-O	KAR; EQUENNUDDIN, 2019
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HUN-FeCl ₂)	FeCl ₂ Al(NO ₃) ₃ CH ₄ N ₂ O	magnetita (Fe ₃ O ₄) maghemita (γ-Fe ₂ O ₃) goethita (FeO(OH))	3429	estiramento O-H de água livre adsorvida	NYQUIST; KAGEL, 1971
			1632	flexão H-O-H	
			1383	NO ₃ ²⁻	
			935	flexão O-H	CAMBIER, 1986
			809	NO ₃ ²⁻	NYQUIST; KAGEL, 1971
				deformação da hidroxila	KAR; EQUENNUDDIN, 2019
			575	estiramento Fe-O	STOIA; ISTRATIE; PĂCURARIU, 2016
			496	Al-O	LIU, C. et al., 2012

Fonte: A autora, 2021.

Quadro 3 – Resumo dos resultados de FTIR (continuação)

Material	Reagentes precursores	Estruturas identificadas por DRX	Nº de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Referência
Zn _{0,75} Fe _{0,25} (PP)	Zn(NO ₃) ₂ Fe(NO ₃) ₃ NaOH Na ₂ CO ₃	zincita (ZnO)	3417	estiramento O-H de água livre adsorvida	NYQUIST; KAGEL, 1971
			1629	flexão H-O-H	
			1467, 1384, 1054 e 856	CO ₃ ²⁻ / NO ₃ ²⁻	
			544	estiramento Zn-O estiramento Fe-O	HASSAN et al., 2014; YEDURKAR; MAURYA; MAHANWAR, 2016 GHAZKOOB, 2021
Fe _{0,67} Al _{0,33} (PPN)	FeSO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃ NaOH	goethita (FeO(OH))	3430	estiramento O-H de água livre adsorvida	NYQUIST; KAGEL, 1971
			1634	flexão H-O-H	
			1124	SO ₄ ²⁻ hidroxila ligada ao Fe (Fe-OH)	NYQUIST; KAGEL, 1971 CHEN et al., 2012
			907 e 809	deformação da hidroxila	KAR; EQUENUDDIN, 2019
			603 e 484	Al-O	LIU, C. et al., 2012

Fonte: A autora, 2021.

Quadro 3 – Resumo dos resultados de FTIR (continuação)

Material	Reagentes precursores	Estruturas identificadas por DRX	Nº de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Referência
Fe _{0,67} Al _{0,33} (HDT)	FeCl ₂ AlCl ₃ NaOH	goethita (FeO(OH))	3425	estiramento O-H de água livre adsorvida	NYQUIST; KAGEL, 1971
			1633	flexão H-O-H	
			1124	hidroxila ligada ao Fe (Fe-OH)	CHEN et al., 2012
			907 e 812	deformação da hidroxila	KAR; EQUENUDDIN, 2019
			603 e 484	Al-O	LIU, C. et al., 2012

Fonte: A autora, 2021.

Com base no Quadro 3, verifica-se que os resultados fornecidos pela análise de FTIR levaram a interpretações que estão em acordo com as estruturas identificadas pela análise de DRX e com os reagentes utilizados nas sínteses.

Bandas em regiões características de vibração de íons sulfato e nitrato condizem com possíveis resíduos de reagentes precursores. Bandas de carbonato ora podem estar relacionadas ao carbonato que compõe a siderita (FeCO_3), ora podem dizer respeito ao carbonato de sódio residual (Na_2CO_3), agente precipitante empregado nas sínteses por coprecipitação, cuja presença deve estar relacionada à lavagem insuficiente do material, ao final da síntese, para a remoção dos resíduos. Já as bandas referentes à vibração de ligação Fe-O e Fe-OH coincidem com as fases de óxidos de ferro e a fase de óxi-hidróxido de ferro, respectivamente, identificadas por DRX.

3.4 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivativa (DTG)

A análise dos perfis de TG foi realizada com o auxílio da curva de DTG, facilitando a identificação das diferentes etapas de decomposição térmica, possibilitando visualizar, com maior clareza, as temperaturas de início dos eventos térmicos.

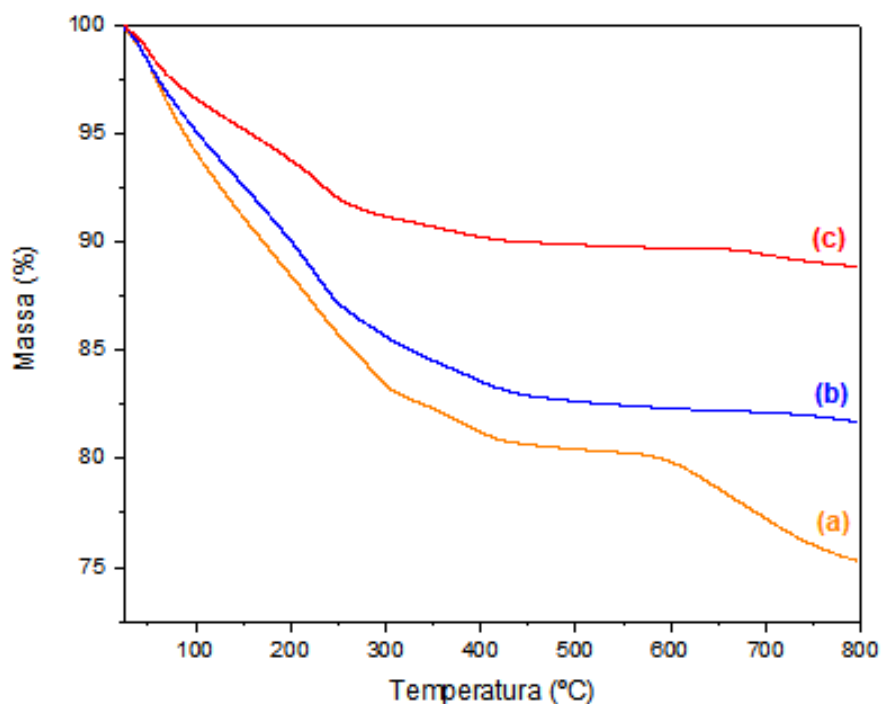
As Figuras 28 a 34 ilustram os perfis de decomposição dos materiais, sob fluxo de ar sintético. Os termogramas foram agrupados de acordo com as estruturas obtidas nas sínteses.

Vale ressaltar que são discutidas apenas as regiões em que houve perda significativa de massa, as quais encontram-se listadas nas Tabelas 6 a 9.

As Figuras 28 e 29 e a Tabela 3 apresentam os resultados obtidos com os materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN).

Com base nas curvas de TG, verifica-se que o perfil de decomposição dos sólidos $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN) é bastante similar até, aproximadamente, 550 °C, com perda total de massa de cerca de 20, 18 e 11%, respectivamente.

Figura 28 – TG dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN)



Legenda: (a) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU); (b) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN); (c) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN).

Fonte: A autora, 2021.

Conforme a Tabela 3, o primeiro evento de perda de massa, ocorrido nas faixas de temperatura de 25 – 168 °C (termograma (a)), 25 – 147 °C (termograma (b)) e 25 – 134 °C (termograma(c)), correspondente às perdas de, aproximadamente, 9,8, 7,2 e 4,3%, respectivamente, pode ser atribuído à remoção da água adsorvida fisicamente na superfície dos sólidos (25 – 150 °C, conforme Molodtsova et al. (2021)). Já o segundo evento, nas regiões de 168 - 265 °C (termograma (a)), 147 – 274 °C (termograma (b)) e 134 – 290 °C (termograma (c)), com respectivas perdas de massa próximas a 5,1, 6,4 e 4,4%, pode estar relacionado à perda de água quimicamente adsorvida (MOLODTSOVA et al., 2021).

De acordo com a análise de DRX, nos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN) foi identificada a presença de siderita, sendo corroborada pelos resultados da análise de FTIR. Segundo Liu et. al (2010), a decomposição da siderita (FeCO_3) em Fe_2O_3 ocorre na faixa de temperatura de 220 – 400 °C, em presença de ar. Logo, as perdas de massa de 4,4, 3,4 e 1,2% nas temperaturas de 265 – 443 °C (termograma (a)), 274 – 450 °C (termograma (b)) e 290 - 450 °C

(termograma (c)), respectivamente, podem ser atribuídas à remoção de CO_2 e CO , conforme reação (4):

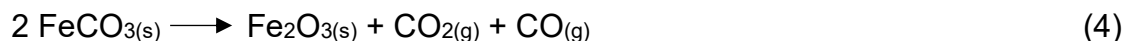
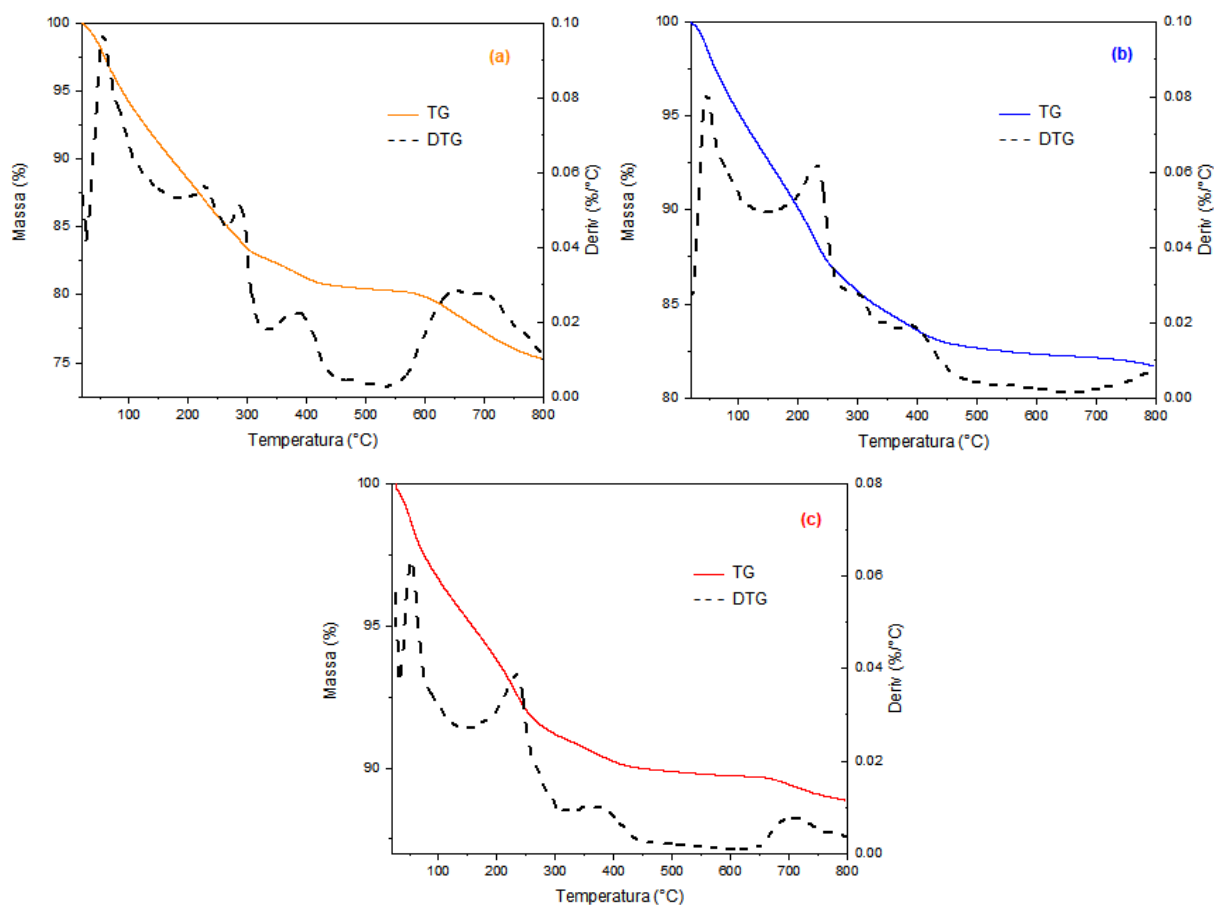


Figura 29 – DTG dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN)



Legenda: (a) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU); (b) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN); (c) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN).

Fonte: A autora, 2021.

No entanto, também a partir da análise de FTIR, constatou-se a possibilidade da presença de grupos de nitrato na composição do $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU) e do $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN), podendo se tratar de nitrato residual proveniente do reagente precursor (nitrato de alumínio). Segundo El-Shereafy et. al (1998) e Dalpasquale, Parabocz e Anaissi (2017), nitrato de alumínio inicia sua decomposição em região próxima a 200 °C, se

estendendo até 450 °C. De acordo com El-Shereafy et. al (1998), o mecanismo de decomposição térmica proposto é representado pela reação (5):

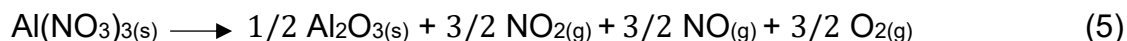


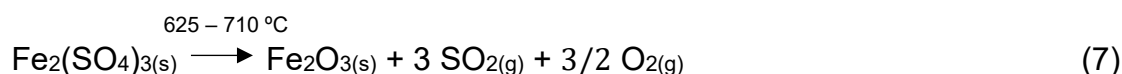
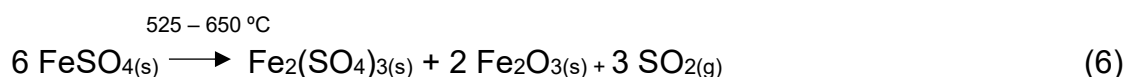
Tabela 3 – Regiões de perda de massa dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN)

Material	Reagentes precursores	Estruturas (DRX)	Massa (%)	Faixas de temperatura (°C)
$\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU)	FeSO_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4/$	9,8	25 - 168
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5,1	168 - 265
	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	FeCO_3	4,4	265 - 443
			4,9	550 - 800
$\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN)	FeSO_4		7,2	25 - 147
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	FeCO_3	6,4	147 - 274
	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$		3,4	274 - 450
$\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN)	FeSO_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4,3	25 - 134
	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$		4,4	134 - 290
	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	FeCO_3	1,2	290 - 450

Fonte: A autora, 2021.

Logo, a porcentagem de perda de massa associada à decomposição da siderita pode ter sofrido um pequeno incremento, referente à degradação do nitrato.

Por fim, nota-se uma perda de massa considerável, cerca de 4,9%, na curva de TG, na faixa de 550 – 800 °C, correspondente ao $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU). De acordo com Masset, Poinso e Poingnet (2006), a decomposição (dessulfurização) do sulfato ferroso se dá em duas etapas, nas faixas de temperatura de 525 – 650 °C e 625 – 710 °C, com a formação de Fe_2O_3 , sendo a segunda referente à decomposição do sulfato férrico formado na primeira etapa, de acordo com as reações (6) e (7), a seguir:



Nessa mesma faixa de temperatura, de 550 – 800 °C, o $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) e o $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN) tiveram perda de massa menor que 1,0%.

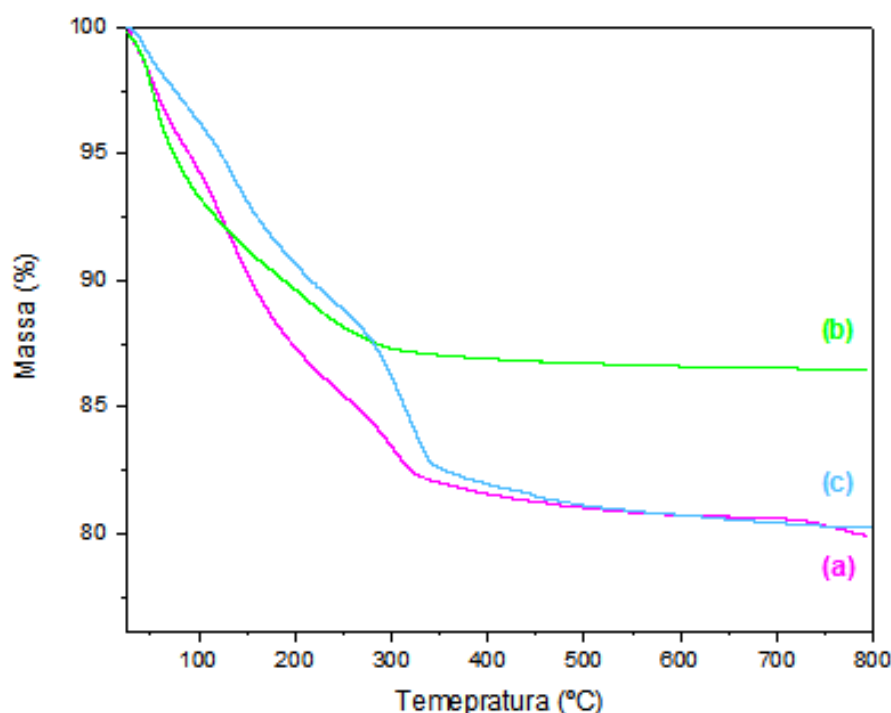
Através da análise de FTIR, foi identificada a presença de bandas referentes à vibração de sulfato, possivelmente relacionadas a um resíduo do reagente precursor (sulfato ferroso) nos espectros dos três materiais. Entretanto, a análise de DRX, referente ao $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), indicou a presença de picos de sulfato férrico, supostamente derivados da oxidação de resíduo de sulfato ferroso. Logo, essa perda de massa pode estar relacionada à decomposição do sulfato férrico.

Ainda de acordo com a análise de DRX, o $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU) também é composto por magnetita e/ou maghemita e, em atmosfera de ar, na faixa de 200 – 400 °C, magnetita (Fe_3O_4) é oxidada à maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e, posteriormente, na faixa de 700 – 800 °C, ocorre a transição para a fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (NETO, 2012), sendo que este último evento não acarreta alteração de massa na curva de TG. No entanto, as temperaturas em que se dão as transições de fase podem apresentar uma variação em função do tamanho das partículas do material. Segundo Chen (2013), quanto menor o tamanho da partícula, menor tende a ser a temperatura de transição.

Alguns autores, tais como Gonçalves (1998), relatam haver um ganho de massa associado à oxidação, o que não foi observado na curva de TG. Tal justificativa pode estar relacionada a uma sobreposição da curva referente ao evento de decomposição da siderita em relação à oxidação da magnetita já que ambos ocorrem na mesma faixa de temperatura. Talvez houvesse uma menor quantidade de Fe^{2+} (da magnetita) disponível para oxidação, quando comparado à quantidade de siderita. Outra hipótese é que o sólido seja constituído apenas por maghemita.

A seguir, as Figuras 30 e 31 e a Tabela 4 apresentam os perfis de decomposição dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP), $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2).

Figura 30 – TG dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP), $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2)



Legenda: (a) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP); (b) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP); (c) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2).

Fonte: A autora, 2021.

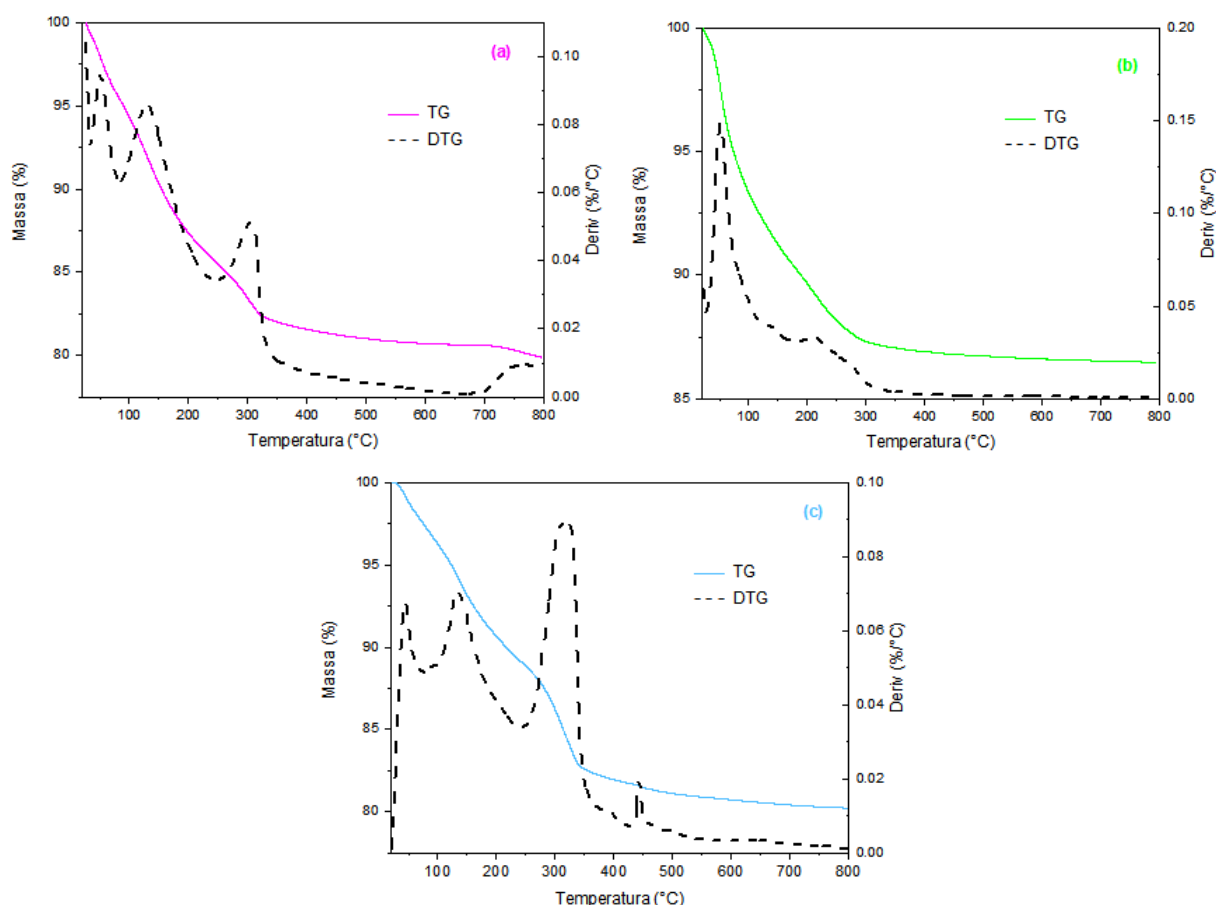
De acordo com as curvas de TG, os sólidos $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP), $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2) apresentaram perda total de massa de cerca de 20, 13 e 20%, respectivamente. $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP) são constituídos pelas fases magnetita e/ou maghemita, enquanto $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2) é composto por magnetita e/ou maghemita e goethita.

A partir da Tabela 4, os eventos ocorridos nas faixas de temperatura de 25 – 100 °C (termograma (a)), 25 – 130 °C (termograma (b)) e 25 – 74 °C (termograma (c)), com perdas de massa de, aproximadamente, 5,7, 8,0 e 2,4%, respectivamente, podem ser atribuídos à remoção de água fisicamente adsorvida (25 – 150 °C, conforme Molodtsova et al. (2021), enquanto que os eventos correspondentes às regiões de temperatura de 100 - 250 °C (termograma (a)), 130 – 298 °C (termograma (b)), 74 – 234 °C (termograma (c)), com respectivas perdas de massa próximas a 8,8, 4,7 e 8,2%, podem ainda ter relação com a saída de água fisicamente adsorvida, cuja remoção pode ter sido processada em mais de uma etapa, bem como com a água adsorvida quimicamente. Molodtsova et al. (2021) atribuíram a faixa de temperatura

de 250 – 350 °C à remoção da água quimicamente adsorvida ao avaliarem os resultados da curva de TGA para o nanocompósito $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

No que diz respeito apenas ao $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP) e ao $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2), de acordo com a análise de FTIR, seus espectros apresentaram banda em região característica do nitrato. Logo, nas faixas de temperatura de 250 - 350 °C (termograma (a)) e 234 – 350 °C (termograma (c)), além dessa perda de massa poder ser atribuída à água quimissorvida, também pode ter havido alguma contribuição relativa à decomposição de resíduo de nitrato de alumínio (precursor), tendo em vista sua temperatura de decomposição (200 – 450 °C), conforme discutido anteriormente.

Figura 31 – DTG dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP), $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2)



Legenda: (a) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP); (b) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP); (c) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2).

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 4 – Regiões de perda de massa dos materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP), $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2)

Material	Reagentes precursores	Estruturas (DRX)	Massa (%)	Faixas de temperatura (°C)
$\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP)	FeSO_4		5,7	25 - 100
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8,8	100 - 250
	NaOH			
	Na_2CO_3		3,5	250 - 350
$\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP)	FeSO_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8,0	25 - 130
	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$			
	NaOH			
	Na_2CO_3		4,7	130 - 298
$\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2)	FeCl_2	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2,4	25 - 74
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$		8,2	74 - 234
	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	$\text{FeO}(\text{OH})$	6,8	234 - 350
			1,3	350 - 465

Fonte: A autora, 2021.

Apesar da análise de FTIR ter identificado a presença de íons carbonato tanto no $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP) quanto no $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP), nenhuma perda de massa pode ser atribuída a um resíduo de carbonato de sódio, empregado como agente precipitante nas sínteses, tendo em vista que, segundo Grzebielucka (2014), a decomposição térmica desse sal ocorre em temperaturas superiores a 800 °C, sendo que esta foi a temperatura máxima utilizada nas análises de TG.

Pela análise de DRX, identificou-se a presença de magnetita e/ou maghemita nos três materiais. Entretanto, não foi visualizado um ganho de massa, o qual está associado à oxidação da magnetita à maghemita, e isto pode ter ocorrido por dois motivos. Ou os sólidos são constituídos apenas por maghemita, cuja transição de fase para hematita não ocasiona alteração na massa, assim como sugerido no caso anterior, ou a perda de massa nessa região, atribuída à perda de água, se sobrepôs ao suposto ganho de massa, correspondente à oxidação da magnetita.

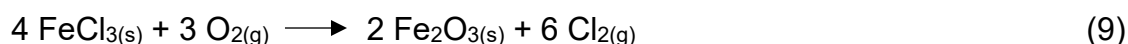
Levando-se em conta apenas o $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2), a análise de DRX também indicou a presença de goethita e, de acordo com Chagas, Resende e

Guerreiro (2018), sua desidroxilação, com a formação de hematita, costuma ocorrer na faixa de temperatura de 250 a 350 °C, segundo reação (8):



Então, a perda de massa de, aproximadamente, 6,8%, entre 234 e 350 °C pode ser relacionada à desidroxilação da goethita.

Ainda com relação ao $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2), também foi verificada uma pequena perda de massa, cerca de 1,3%, na faixa de temperatura de, aproximadamente, 350 a 465 °C. Apesar de discreta, se faz necessário citá-la já que pode se tratar de cloreto residual, tendo em vista que cloreto ferroso (FeCl_2), possivelmente oxidado a Fe (III) ao longo da síntese, foi o reagente precursor desse material. De acordo com Müller, Villalba e Anaissi (2014), a decomposição do FeCl_3 se processa na faixa de temperatura de 320 a 500 °C, conforme reação (9):



Na sequência, a Figura 32 e a Tabela 5 reúnem os dados referentes ao $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP).

De acordo com a Figura 32, o $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP) apresentou uma perda total de massa de, aproximadamente, 14%, cuja fase cristalina predominante é a do óxido de zinco, segundo DRX.

Baseando-se na Tabela 5, a perda de massa de cerca de 5,1%, na faixa de temperatura de 25 – 100 °C, provavelmente, é devida à remoção da água adsorvida fisicamente, enquanto a região de 100 – 350 °C, na qual houve perda de cerca de 7,0% de massa, pode ser atribuída à água quimissorvida (REDDY et al., 2016). No entanto, se faz necessário mencionar, mais uma vez, uma possível contribuição de perda de massa na região de 100 – 350 °C, referente à decomposição de resíduos, tanto de nitrato de zinco quanto de nitrato férrico, reagentes precursores na síntese do sólido em questão, e cuja banda de nitrato foi visualizada na análise de FTIR. Segundo Müller, Villalba e Anaissi (2014), a decomposição do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ocorre na faixa de temperatura de 150 - 200 °C. Já a decomposição do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, de acordo com Pudukudy et al. (2014), tende a ocorrer na região de 290 – 350 °C, segundo a reação (10):

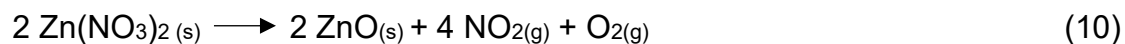
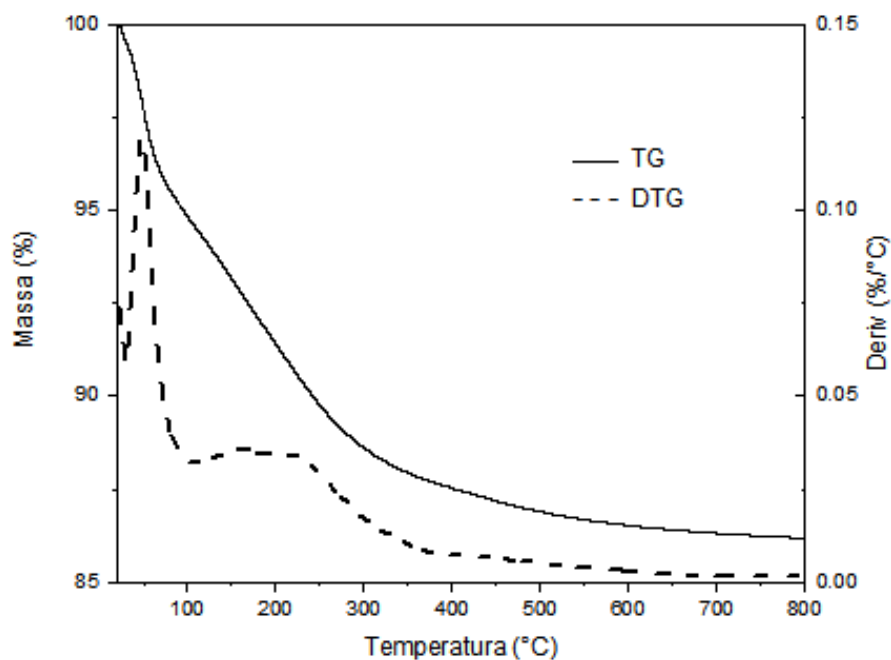


Figura 32 – TG e DTG do $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP)



Legenda: $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP).

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 5 – Regiões de perda de massa do $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP)

Material	Reagentes precursores	Estruturas (DRX)	Massa (%)	Faixas de temperatura (°C)
$\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	ZnO	5,1	25 - 100
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$			
	NaOH			
	Na_2CO_3		7,0	100 - 350

Fonte: A autora, 2021.

Por último, os termogramas do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT) são ilustrados nas Figuras 33 e 34, e a Tabela 6 agrupa os resultados referentes a esses materiais.

Os perfis de decomposição térmica do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT) mostram-se similares até a temperatura média de 370 °C, com perda total de massa de cerca de 38 e 33%, respectivamente. Ambos os materiais são constituídos apenas pela fase goethita.

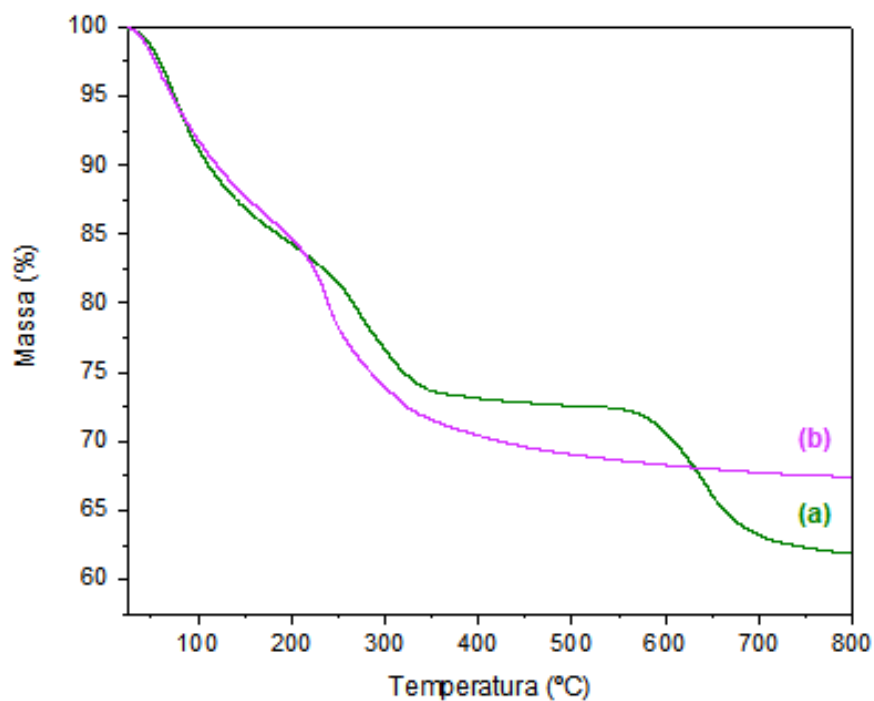
De acordo com a Tabela 6, as perdas de massa nas faixas de temperatura de 25 – 162 °C (termograma (a)) e 25 – 153 °C (termograma (b)), de, aproximadamente, 13,8 e 12,4%, respectivamente, podem ser atribuídas à remoção de água fisicamente adsorvida (25 – 150 °C, conforme Molodtsova et al. (2021)). Já as perdas de massa correspondentes às regiões de temperatura de 162 - 350 °C (termograma (a)) e 153 – 300 °C (termograma (b)), com respectivas perdas de massa próximas a 12,7 e 13,8%, podem ter relação com a saída de água quimicamente adsorvida, bem como com a desidroxilação da goethita, a qual costuma ocorrer na faixa de temperatura de 250 a 350 °C, de acordo com discussão anterior.

Ainda no que diz respeito ao $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT), a perda de massa na temperatura de 153 a 300 °C, também pode ter tido contribuição de resíduo de cloreto de alumínio (150 - 350 °C, por Dalpasquale, Parabocz e Anaissi (2017)). Já na região de 300 a 475 °C, aproximadamente, onde houve perda de cerca de 4,5% de massa, pode ter ocorrido decomposição de cloreto férrico (320 - 500 °C, por Müller, Villalba e Anaissi (2014)), formado a partir da oxidação do cloreto ferroso, conforme relatado anteriormente, para o $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN- FeCl_2). Logo, as perdas de massa nessas faixas de temperatura, supostamente, têm relação com resíduos de cloretos, provenientes dos reagentes precursores empregados na síntese do sólido em questão.

Com relação ao $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) (termograma (a)), a perda de massa na região de temperatura de 550 a 730 °C, próxima a 9,8%, aparentemente, tem relação com a decomposição de resíduo de sulfato de ferro (525 – 710 °C, por Masset, Poinso e Poingnet (2006)) conforme discussão anterior, sendo corroborado pela análise de FTIR, cujo espectro apresentou banda em região característica de íon sulfato. Também pode ter havido contribuição da decomposição de resíduo de sulfato de alumínio, outro reagente precursor, cuja decomposição se inicia a partir de 700 °C (DALPASQUALE; PARABOCZ; ANAISSI, 2017), conforme reação (10):



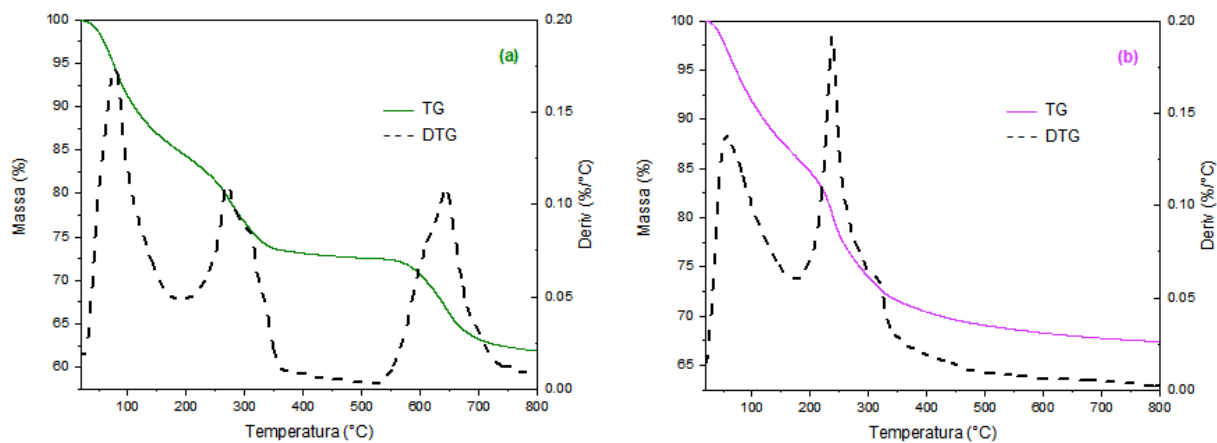
Figura 33 – TG dos materiais $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT)



Legenda: (a) - $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN); (b) - $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT).

Fonte: A autora, 2021.

Figura 34 – DTG dos materiais $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT)



Legenda: (a) - $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN); (b) - $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT).

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 6 – Regiões de perda de massa dos materiais $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT)

Material	Reagentes precursores	Estruturas (DRX)	Massa (%)	Faixas de temperatura (°C)
$\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN)	FeSO_4	$\text{FeO}(\text{OH})$	13,8	25 - 162
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$		12,7	162 - 350
	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$		9,8	550 - 730
$\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT)	FeCl_2	$\text{FeO}(\text{OH})$	12,4	25 - 153
	AlCl_3		13,8	153 - 300
	NaOH		4,5	300 - 475

Fonte: A autora, 2021.

3.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

Através da técnica analítica de Fluorescência de Raios X, pôde-se melhor avaliar a eficiência das metodologias de síntese dos materiais.

A partir das porcentagens mássicas dos elementos, fornecidas por essa análise, foram calculadas as razões molares (experimentais) entre os metais, disponíveis nas Tabelas 10, 11, 12 e 13. Nessas tabelas, também constam as razões molares nominais, bem como os reagentes empregados em cada síntese e as estruturas identificadas pela análise de DRX. Vale ressaltar que essa análise não detecta os elementos mais leves da tabela periódica, com número atômico menor que 11 ($Z < 11$), tais como O, C e H.

A Tabela 7 trata dos materiais sintetizados pelos métodos de hidrólise da ureia (HU) e hidrólise da ureia com N_2 (HUN).

Com relação ao $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), a razão molar Fe/Al experimental é cerca de 17% menor que a nominal, o que indica que uma menor quantidade de ferro foi incorporada na estrutura do sólido, através dessa metodologia de síntese. Nota-se, ainda, a presença de uma porcentagem mássica considerável de enxofre, derivado do sulfato de ferro, utilizado como reagente precursor, fato que é corroborado pelas análises de FTIR e TG, as quais apontaram para a presença de sulfato residual nesse material.

Ao introduzir N_2 no meio reacional, o que se observa é que, aparentemente, a oxidação do ferro foi inibida, tendo em vista que a estrutura do $Fe_{0,75}Al_{0,25}$ (HUN) não é mais composta por óxidos, como no material anterior, mas, apenas, por carbonato de ferro. Logo, parte do ferro, antes oxidado, pode ter permanecido em solução, além da incorporação do alumínio ter sido favorecida. Isso se reflete na razão Fe/Al, a qual teve uma redução de cerca de 47%, em relação ao esperado.

Tabela 7 – Comparação entre as razões molares experimentais e as razões molares nominais - métodos HU e HUN

Material	Reagentes precursores	Estruturas (DRX)	Elementos	% (massa)	Razão molar (experimental)	Razão molar (nominal)	
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HU)	FeSO ₄	Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃	Fe	77,8	Fe/Al = 2,5	3,0	
	Al(NO ₃) ₃		Al	15,2			
	CH ₄ N ₂ O	FeCO ₃	S	5,9			
			impurezas	1,1			
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HUN)	FeSO ₄	FeCO ₃	Fe	75,2	Fe/Al = 1,6	3,0	
	Al(NO ₃) ₃		Al	22,5			
	CH ₄ N ₂ O		impurezas	S			1,5
							0,8
Fe _{0,75} Ti _{0,25} (HUN)	FeSO ₄	α-Fe ₂ O ₃	Fe	79,8	Fe/Ti = 3,6	3,0	
	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti		Ti	18,9			
	CH ₄ N ₂ O	FeCO ₃	S	0,5			
			impurezas	0,8			
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HUN-FeCl ₂)	FeCl ₂	Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃	Fe	86,6	Fe/Al = 3,4	3,0	
	Al(NO ₃) ₃		Al	12,2			
	CH ₄ N ₂ O	FeO(OH)	Cl	0,3			
			impurezas	0,9			

Fonte: A autora, 2021.

Quando o alumínio é substituído pelo titânio, no caso do $Fe_{0,75}Ti_{0,25}$ (HUN), a razão Fe/Ti torna-se cerca de 20% maior que a razão nominal. Logo, uma maior quantidade de ferro, em relação ao titânio, está compondo a estrutura do sólido. De acordo com a literatura, compostos de titânio são pouco solúveis ou insolúveis em água (MERCK, 2021), o que pode ter dificultado a incorporação do isopropóxido de titânio (reagente precursor) no material, o qual deve ter permanecido em sua forma sólida, sendo dissolvido pelo próprio meio reacional e, posteriormente, removido na

etapa de lavagem. Vale ressaltar que, nesse caso, a presença de N_2 no meio reacional não foi capaz de evitar a oxidação do ferro, tendo em vista que, além da siderita, a hematita também faz parte da composição desse material.

Já quando o cloreto de ferro assume o lugar do sulfato ferroso como reagente precursor, verifica-se que a razão molar Fe/Al do $Fe_{0,75}Al_{0,25}$ (HUN- $FeCl_2$) tem um aumento de cerca de 13% em relação à razão nominal, diferentemente do que ocorreu no caso do $Fe_{0,75}Al_{0,25}$ (HUN). Além da presença de N_2 , mais uma vez, não ter inibido a oxidação do ferro (vide estruturas na Tabela 7), talvez, as condições do meio reacional, que sofreram alteração pela mudança do reagente precursor do ferro, aliadas ao fato da solubilidade do respectivo nitrato ser relativamente elevada (~ 64 g/100 mL de água a 25 °C, de acordo com Chemical Book (2019)), tenham sido favoráveis à permanência de parte do alumínio em solução. Adicionalmente, é importante evidenciar a presença de cloro no material que, apesar de discreta, reforça a suposição feita, anteriormente, a respeito do TG desse material, no qual uma pequena perda de massa foi atribuída a um resíduo de cloreto.

Na sequência, a Tabela 8 apresenta os resultados referentes aos materiais sintetizados pelo método de coprecipitação (PP).

Tabela 8 – Comparação entre as razões molares experimentais e as razões molares nominais – método PP

Material	Reagentes precursores	Estruturas (DRX)	Elementos	% (massa)	Razão molar (experimental)	Razão molar (nominal)
$Fe_{0,75}Al_{0,25}$ (PP)	$FeSO_4$	$Fe_3O_4/$ $\gamma-Fe_2O_3$	Fe	87,1	Fe/Al = 3,9	3,0
	$Al(NO_3)_3$		Al	10,9		
	NaOH		S	1,0		
	Na_2CO_3		impurezas	1,0		
$Fe_{0,75}Ti_{0,25}$ (PP)	$FeSO_4$	$Fe_3O_4/$ $\gamma-Fe_2O_3$	Fe	80,9	Fe/Ti = 3,9	3,0
	$C_{12}H_{28}O_4Ti$		Ti	17,8		
	NaOH		S	0,2		
	Na_2CO_3		impurezas	1,1		

Fonte: A autora, 2021.

No que diz respeito ao $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP) e ao $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP), as razões molares Fe/Al e Fe/Ti ultrapassaram a razão nominal em, aproximadamente, 30%, indicando que há uma grande quantidade de ferro em relação ao alumínio e ao titânio, na composição dos materiais. Supostamente, essa metodologia de síntese, aliada às condições de pH e temperatura e à solubilidade do nitrato de alumínio em água, conforme já citado anteriormente, não favoreceu a incorporação do alumínio, o qual deve ter permanecido parcialmente em solução. Com relação ao titânio, a mesma justificativa atribuída ao $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN) também pode ser aplicada, neste caso.

Comparando-se o $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) e o $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP), a metodologia de síntese parece ter influenciado a razão molar. Quando a síntese se processa por PP, aparentemente, a incorporação do ferro é favorecida frente ao alumínio. Já no caso da síntese por HUN, o inverso é verdadeiro. Para os materiais Fe-Ti, nas duas metodologias de síntese, as razões Fe/Ti permaneceram, praticamente, inalteradas, com elevada quantidade de ferro compondo ambos os sólidos.

Na Tabela 9, tem-se os dados relativos ao $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP) sintetizado pelo método de coprecipitação.

Tabela 9 – Comparação entre a razão molar experimental e a razão molar nominal – $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP)

Material	Reagentes precursores	Estruturas (DRX)	Elementos	% (massa)	Razão molar (experimental)	Razão molar (nominal)
$\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	ZnO	Zn	77,2	Zn/Fe = 3,0	3,0
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$		Fe	22,1		
	NaOH					
	Na_2CO_3		impurezas	0,7		

Fonte: A autora, 2021.

O $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP) foi o único que apresentou razão molar experimental idêntica à nominal, indicando que tanto o zinco quanto o ferro encontram-se na proporção esperada.

Por fim, a Tabela 10 exhibe os resultados dos materiais sintetizados pelos métodos de coprecipitação com N_2 (PPN) e hidrotérmico (HDT).

Em ambos os materiais, a razão molar Fe/Al foi maior do que a esperada, o que aponta para uma maior presença de ferro na composição desses sólidos. Entretanto, a razão molar experimental do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) superou sua razão nominal em aproximadamente 35%, cerca de três vezes mais que no $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT), cuja razão nominal foi extrapolada em cerca de 10%.

Tabela 10 – Comparação entre as razões molares experimentais e as razões molares nominais – métodos PPN e HDT

Material	Reagentes precursores	Estruturas (DRX)	Elementos	% (massa)	Razão molar (experimental)	Razão molar (nominal)
$\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN)	FeSO_4 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ NaOH	FeO(OH)	Fe	76,6	Fe/Al = 2,7	2,0
			Al	13,5		
			S	8,9		
			impurezas	1,0		
$\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT)	FeCl_2 AlCl_3 NaOH	FeO(OH)	Fe	70,3	Fe/Al = 2,2	2,0
			Al	15,1		
			Cl	13,6		
			impurezas	1,0		

Fonte: A autora, 2021.

Aparentemente, estas metodologias de síntese não favoreceram a incorporação do alumínio nos materiais, o qual deve ter permanecido parcialmente em solução, especialmente quando sulfatos foram os precursores.

Nota-se, ainda, a presença de uma porcentagem mássica bastante considerável tanto de enxofre, no $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN), quanto de cloro, no $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT). A análise de TG, a partir da qual supôs-se a presença de sulfato e cloreto residuais nesses materiais, é corroborada pela fluorescência, sendo o enxofre proveniente tanto do sulfato de ferro quanto de alumínio, e o cloro, derivado dos cloretos de ferro e alumínio, reagentes precursores.

Vale ressaltar que a análise de fluorescência apresentou uma maior relevância para certos materiais já que, através dela, foi constatada a presença de alumínio, titânio e ferro, este último referente ao $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PPN), cujos compostos não haviam sido detectados pela análise de DRX.

3.6 Avaliação da adsorção e da fotocatalise por Espectrofotometria UV-Vis

A técnica de Espectrofotometria UV-Vis foi utilizada para avaliar a capacidade dos materiais sintetizados em promover a descoloração de solução contendo o corante Amarelo Reactron.

Os valores de absorvância considerados para o cálculo das concentrações das soluções, antes e após os testes, são referentes ao comprimento de onda de 424 nm, característico do corante Amarelo Reactron.

A Tabela 11 apresenta os resultados da porcentagem de descoloração obtidos na fotólise (UV e VIS) e com cada um dos materiais nos testes de adsorção e fotocatalítico (UV e VIS). Os perfis espectrofotométricos da solução de corante antes e após os processos de fotólise, de fotocatalise e de adsorção, com todos os sólidos sintetizados, podem ser vistos no APÊNDICE D.

Tabela 11 – Percentual de descoloração do corante Amarelo Reactron obtido nos testes de fotólise, adsorção e fotocatalise com as radiações visível (VIS) e ultravioleta (UV)

Teste/Material	Estruturas (DRX)	Adsorção	% Descoloração	
			Fotodegradação (VIS)	Fotodegradação (UV)
Fotólise	-	-	4,1	0,2
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HU)	Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃ FeCO ₃	69,7	73,8	69,2
Fe _{0,75} Al _{0,25} (PP)	Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃	85,8	86,2	82,9
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HUN)	FeCO ₃	84,9	85,8	89,6
Fe _{0,75} Ti _{0,25} (PP)	Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃	0,0	0,0	0,0
Fe _{0,75} Ti _{0,25} (HUN)	α-Fe ₂ O ₃ FeCO ₃	76,0	76,8	74,1
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HUN - FeCl ₂)	Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃ FeO(OH)	67,9	73,2	68,3
Zn _{0,75} Fe _{0,25} (PP)	ZnO	87,9	98,1	100
Fe _{0,67} Al _{0,33} (PPN)	FeO(OH)	32,2	45,1	83,7
Fe _{0,67} Al _{0,33} (HDT)	FeO(OH)	28,3	41,9	83,7

Fonte: A autora, 2022.

No que diz respeito aos testes de fotólise, não foi observada remoção significativa de cor referente às duas radiações aplicadas ao corante Amarelo Reactron, indicando que apenas a presença das radiações, tanto visível quanto UV, não é responsável pela decomposição dos grupos cromóforos.

Já com relação aos testes de adsorção, todos os materiais promoveram uma descoloração significativa, com remoção de cor na faixa de 28% a 88%, à exceção do $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP), cujo efeito foi nulo, inclusive nos testes fotocatalíticos. Talvez esse comportamento tenha relação com o fato de que, ao ser adicionado ao reator de teste, grande parte desse material, imediatamente, se aderiu ao agitador magnético, o que reduziu drasticamente sua dispersão no meio reacional. Esse efeito se mostrou mais expressivo com este material. Levando-se em conta somente o efeito adsorativo, os sólidos $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP), $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) e $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP) foram os que apresentaram os melhores desempenhos. Vale ressaltar que as estruturas que os compõem, conforme Tabela 11, bem como suas metodologias de preparo, são distintas.

É importante destacar que, além das fases identificadas por DRX, outros elementos e/ou fases amorfas que fazem parte da composição dos materiais sintetizados, apesar de se encontrarem em menor proporção, podem influenciar na capacidade adsorativa dos materiais. Dentre eles, tem-se o Al e o Ti, no caso dos sólidos Fe-Al e Fe-Ti, e o Fe, no caso do material Zn-Fe.

Em relação aos demais testes, de modo geral, à exceção do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT), o que se observa é a predominância do efeito da adsorção frente ao efeito fotocatalítico, o qual não apresentou uma contribuição significativa para o aumento da descoloração.

O material que apresentou o melhor resultado, contando com pequena contribuição do efeito fotocatalítico e chegando a alcançar 100% de descoloração na faixa do ultravioleta, foi o $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP), o qual é formado, predominantemente, pela fase cristalina ZnO. Já na região visível, o descoloramento atingiu 98,1%. Silva (2016) obteve resultado semelhante, chegando a um descoloramento de até 97%, ao usar catalisador ZnO comercial em processo fotocatalítico, empregando radiação UV na remoção do corante Amarelo Reactron, utilizando a mesma proporção entre material sólido e solução aquosa do corante. Porém, o efeito da adsorção nesse material foi de apenas 6,2%. Conforme mencionado anteriormente, talvez a presença do ferro na composição do $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP), conforme constatado pelas análises de FTIR e FRX,

tenha aumentado a capacidade de adsorção desse sólido frente ao efeito fotocatalítico.

Já para o $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e o $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT), compostos pela mesma estrutura, a goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), excelentes resultados de descolorimento foram obtidos, considerando o uso da luz UV, cujo efeito foi determinante para que a remoção de corante atingisse cerca de 84%, para ambos os materiais. A luz visível também gerou algum efeito na descoloração, porém bem menos significativo, assim como a adsorção.

Tratando-se do corante Amarelo Reactron 4GL, Silva (2016) relatou um descolorimento de 97,9%, promovido pelo catalisador TiO_2 comercial, sob radiação UV. Já Ferreira (2019) obteve uma porcentagem de descoloração de 98,9% ao empregar 1% Nb/Ti peroxo P25, sintetizado via impregnação ao ponto úmido da titânia P25 (comercial) com uma solução de diperoxodioxaloniobato de amônio. É importante ressaltar que a mesma proporção entre material sólido e solução de corante utilizada neste trabalho também foi empregada pelos autores. Os percentuais auferidos por ambos se aproximam bastante dos resultados obtidos com o $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP). Logo, todos esses materiais se mostraram excelentes opções na remoção do corante Amarelo Reactron.

Com relação aos sólidos identificados pela análise de DRX como sendo formados por estruturas à base de ferro, até onde foram as pesquisas na literatura, não foi possível rastrear trabalhos que empregassem o processo fotocatalítico na remoção do corante Amarelo Reactron 4GL. Sendo assim, os resultados foram comparados a estudos envolvendo o uso de materiais similares aos sintetizados, porém empregados na descoloração de outros corantes que não o Amarelo Reactron 4GL.

Através do uso de nanopartículas de magnetita em processo fotocatalítico, sob luz visível, Rehman et al. (2020) conseguiram remover 77,7% do corante de uma solução aquosa de azul de metileno, em 60 minutos de reação. Já quando utilizadas nanopartículas de maghemita, a porcentagem de remoção não ultrapassou 37,5%, em 90 minutos de reação. Ambas as partículas foram sintetizadas pelo método de coprecipitação. Entretanto, na síntese da magnetita foram empregados sulfato de ferro (II), cloreto de ferro (III) e, como promotor da precipitação, hidróxido de sódio, e na síntese da maghemita, foi usada uma mistura de cloretos de ferro (II) e (III), e solução aquosa de amônia como precipitante. Os precipitados formados foram levados ao

ultrassom, a 65 °C. Para o teste fotocatalítico, foram utilizados 50 mL de solução de azul de metileno (50 ppm). A proporção entre catalisador e solução de corante não foi mencionada. Inclusive, a diferença de desempenho entre a magnetita e a maghemita, na remoção do corante, não foi justificada pelos autores.

Já Ahmed, Inam e Haider (2019) obtiveram descolorimento completo do corante alaranjado de metila após 12 horas de irradiação com luz ultravioleta. Além disso, na luz solar natural, o catalisador mostrou um desempenho fotocatalítico ligeiramente melhor, realizando uma degradação de 98% em 9 horas de reação. Neste estudo, os autores empregaram nanopartículas de maghemita imobilizadas em um substrato de Ni poroso. Para o preparo do catalisador, inicialmente, uma espuma de níquel foi levada ao ultrassom, em solução de HCl, para remoção do filme de óxido. Em seguida, foi preparada uma solução aquosa contendo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NH_4F e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, sendo, por último, adicionadas tiras da espuma de Ni. A solução resultante foi, então, transferida para uma autoclave, a qual foi mantida a 120 °C, durante 5 horas. Segundo os autores, o excelente desempenho fotocatalítico desse material pode ser associado à habilidade do níquel de aumentar a capacidade de degradação do fotocatalisador uma vez que o níquel impede a recombinação elétron-lacuna.

Al-Abdallat et al. (2019) obtiveram uma porcentagem de descoloração de 98,3% de uma solução aquosa de alaranjado de metila, após 110 minutos de irradiação ultravioleta, ao empregarem nanopartículas de magnetita em processo fotocatalítico. A síntese foi realizada a partir da mistura de soluções de cloreto, em temperatura ambiente. A primeira solução consistiu em FeCl_2 dissolvido em solução de HCl. Já a segunda solução foi preparada pela dissolução de FeCl_3 em água sendo, em seguida, adicionada à solução de HCl. Após a mistura, NH_4OH foi adicionado rapidamente, sob agitação vigorosa, promovendo a precipitação da magnetita. O experimento fotocatalítico foi realizado com uma proporção de 10 mg de catalisador para 500 mL da solução de alaranjado de metila.

Em termos apenas de adsorção, Asuha et al. (2010) utilizaram maghemita mesoporosa para remoção de alaranjado de metila, alcançando 90% de descoloração em poucos minutos. A síntese consistiu na dissolução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e brometo de cetiltrimetilamônio em etanol, à temperatura ambiente, sob agitação intensa. Em seguida, ureia foi adicionada à solução, a qual permaneceu sob agitação por 2,5 horas, resultando em um precipitado $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6] (\text{NO}_3)_3$. Este precipitado foi calcinado, sob fluxo de ar, a 200 °C, dando origem à maghemita. O experimento foi

realizado com uma proporção de 50 mg de material sólido para 20 mL da solução de alaranjado de metila (50 mg/L), e pH ajustado para 7. Também foram feitos testes com variação de pH. As porcentagens adsorvidas de alaranjado de metila, em pH ácido foram notoriamente mais altas do que aquelas em pH básico, indicando que o pH da solução claramente influenciou o mecanismo de adsorção do corante.

Ainda tratando-se de adsorção, Iram et al. (2010) utilizaram nanoesferas de magnetita para remoção do corante vermelho neutro de solução aquosa. Em uma síntese empregando o método hidrotérmico, ferricianeto de potássio ($K_3Fe(CN)_6$), brometo de cetiltrimetilamônio, persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$) e fosfato de sódio (NaH_2PO_4) foram dissolvidos em água, sob agitação, à temperatura ambiente e na presença de nitrogênio. A solução foi, então, transferida para uma autoclave, onde foi mantida a 180 °C, por 8 horas. Para os testes de adsorção, foram utilizados 0,05 g de material para 50 mL (20 mg/L) de solução de corante. A capacidade máxima de adsorção alcançada foi de 90% de remoção de corante.

No presente trabalho, o sólido composto pelas estruturas magnetita e/ou maghemita que apresentou melhor resultado foi o $Fe_{0,75}Al_{0,25}$ (PP). No entanto, com relação ao teste fotocatalítico, não foi verificada nenhuma contribuição significativa na promoção da descoloração, havendo predominância do efeito adsorativo, o qual foi responsável pela remoção de cerca de 86% do corante Amarelo Reactron. Comparando-se com os relatos da literatura, citados anteriormente, em termos de adsorção, a porcentagem de descoramento obtida com o $Fe_{0,75}Al_{0,25}$ (PP) mostrou-se bastante similar aos resultados relatados por Asuha et al. (2010) e Iram et al. (2010), apesar dos corantes empregados pelos autores terem cores e estruturas químicas diferentes do corante avaliado neste trabalho.

No que diz respeito à siderita, não foram encontrados, na literatura, trabalhos envolvendo o uso desse material como fotocatalisador ou adsorvente na remoção de corante têxtil. No entanto, o $Fe_{0,75}Al_{0,25}$ (HUN), sintetizado neste trabalho, apresentou excelentes resultados em termos de adsorção, chegando a promover cerca de 85% de descoramento. A incidência das radiações ultravioleta e visível praticamente não contribuíram para o aumento da descoloração.

Vu et al. (2019) avaliaram a atividade fotocatalítica da hematita no descoramento do azul de metileno em solução aquosa, sob irradiação de luz ultravioleta. A síntese do catalisador consistiu na adição gradual, sob agitação e à temperatura ambiente, de uma solução de NaH_2PO_4 a uma solução de $FeCl_3$. Em

seguida, a mistura foi transferida para uma autoclave e aquecida a 240 °C, por 24, 36, 48 e 60 horas, com formação de um precipitado de cor vermelha. No teste fotocatalítico, 50 mg de catalisador foram dispersos em 100 mL de solução de azul de metileno (10 mg/L). Segundo os autores, os resultados mostraram que o tempo de tratamento hidrotérmico teve um forte efeito sobre a capacidade de adsorção para moléculas de azul de metileno. Os nanomateriais tratados por 48 horas mostraram a maior atividade fotocatalítica e a maior degradação, atingindo mais de 78% de fotodegradação em 6 horas.

A partir da síntese de hematita porosa, na forma de nanoflores, Wang et al. (2018) estudaram a degradação do corante alaranjado de metila, sob irradiação de luz visível, por meio da técnica de Espectrofotometria UV-Vis. Na síntese, sulfato ferroso e L-cisteína ($C_3H_7NO_2S$) foram misturados em água, sob agitação magnética. A mistura foi transferida para uma autoclave, sendo mantida a 200°C, por 24 h. O precipitado gerado, Fe_3S_4 , foi calcinado a 600 °C, por 2 horas, sob atmosfera de ar, formando a hematita, $\alpha-Fe_2O_3$. Nos testes de fotocatalise, 80 mg de catalisador foram dispersos em 100 mL de solução de alaranjado de metila. Como resultado, em 40 minutos sob radiação visível, a degradação do corante atingiu 99%, e a eficiência da fotodegradação foi atribuída à elevada porosidade do catalisador.

Dhal, Mishra e Hota (2014) sintetizaram nanobastões de hematita a partir de oxalato ferroso, para serem aplicados na remoção do corante vermelho Congo. Primeiramente, sulfato ferroso foi dissolvido em água, e ácido oxálico e brometo de cetiltrimetilamônio foram dissolvidos em etanol. Em seguida, a solução de sulfato ferroso foi adicionada à solução alcoólica, sendo mantida sob agitação durante 5 horas, dando origem a um precipitado amarelo, o oxalato de cálcio (FeC_2O_4). Para a obtenção da hematita, o precipitado foi calcinado a 550 °C. Os experimentos de adsorção foram realizados empregando 0,05 g de material sólido em 20 mL de solução aquosa de vermelho Congo (100 mg/L). A maior porcentagem de remoção de corante alcançada foi de 84,62%, em 30 minutos de reação.

Com relação ao $Fe_{0,75}Ti_{0,25}$ (HUN), sintetizado neste trabalho, o qual apresenta hematita em sua composição (além de siderita), também não foi verificada nenhuma contribuição da fotocatalise que tenha favorecido o descoramento. Apenas o efeito da adsorção promoveu a descoloração de cerca de 76% do corante Amarelo Reactron. A porcentagem obtida por Dhal, Mishra e Hota (2014), de aproximadamente 85%, mostrou-se relativamente superior. O melhor desempenho deste material talvez tenha

relação com uma maior afinidade da hematita pelo corante vermelho Congo, além de, neste caso, o material ser formado apenas pela hematita.

Amani-Ghadim et al. (2015) estudaram o desempenho fotocatalítico de nanoestruturas de goethita aplicadas na degradação do corante laranja ácido 7, também conhecido como alaranjado II. A nanoestrutura de α -FeOOH foi sintetizada através do método hidrotérmico, no qual uma solução aquosa de hidróxido de sódio foi adicionada gota a gota a uma solução aquosa de nitrato férrico, sob agitação. O pH da solução foi ajustado para cerca de 10. A solução resultante foi transferida para uma autoclave, onde permaneceu por 3 horas, a 100 °C. De acordo com os autores, mais de 85% da eficiência de fotodegradação foi alcançada na presença da goethita e da irradiação de luz UV. Além disso, a eficiência da fotólise foi inferior a 10% e a da adsorção foi insignificante.

A fim de avaliar as propriedades fotocatalíticas de diferentes oxi-hidróxidos de ferro, Jelle et al. (2016) examinaram a extensão do descoramento do azul de metileno, sob irradiação de luz visível. Para a síntese de nanopartículas de goethita, os pesquisadores utilizaram o método hidrotérmico, que consistiu na dissolução de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ em água, sendo a solução transferida para uma autoclave, onde permaneceu por 8 horas, a 120 °C, formando um precipitado marrom. Para o teste fotocatalítico, 50 mg do catalisador foram dissolvidos em 40 mL da solução de corante, em baixa concentração (1×10^{-5} M). Como resultado, 40% do corante foi degradado em 5 horas de reação. Além disso, os autores verificaram que a taxa de degradação do azul de metileno era diretamente proporcional à área específica dos oxi-hidróxidos.

Tratando-se apenas de adsorção, como parte de seu estudo, Magalhães (2008) testou goethita na adsorção do corante têxtil vermelho de Drimaren. Para a obtenção do sólido, uma solução de KOH foi adicionada lentamente e sob forte agitação a uma solução de FeCl_3 . Em seguida, água destilada foi acrescida à mistura, a qual foi deixada em estufa a 70°C, durante 60 horas. O teste de adsorção foi realizado à temperatura ambiente, por um período de 24 horas, no qual foram empregados 100,0 mL da solução de corante (50,0 mg/L) e 30,0 mg de material sólido. Como resultado, foi alcançada uma adsorção de apenas 19% do corante.

$\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT), compostos unicamente por goethita, apresentaram um comportamento bastante semelhante entre si para todos os testes nos quais foram aplicados. As porcentagens de descoramento ficaram, em média, em cerca de 84 e 43%, quando aplicadas as radiações ultravioleta e visível,

respectivamente. Ao compararmos esses valores aos resultados dos testes fotocatalíticos obtidos por Amani-Ghadim et al. (2015) e Jelle et al. (2016), discutidos anteriormente, nota-se que as porcentagens de descoloração ficaram bem próximas a do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT), apesar desses autores tratarem da remoção de outros tipos de corantes. E, da mesma forma que para Magalhães (2008), apenas o efeito da adsorção do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT) não foi tão eficiente para a promoção da descoloração. Logo, pode-se supor que a goethita, aparentemente, não se mostra um bom adsorvente, necessitando da radiação para um melhor desempenho na descoloração do corante Amarelo Reactron.

Referente aos materiais sintetizados neste trabalho, em termos de adsorção, mais de uma metodologia de preparo deu origem a três materiais que se mostraram igualmente eficientes no decoloramento da solução aquosa do corante Amarelo Reactron. Para a síntese do $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP) e do $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN) foram utilizados os mesmos reagentes precursores, no entanto as metodologias e as estruturas obtidas ao final das sínteses são distintas. Já o $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP) não possui nem metodologia e nem reagentes precursores coincidentes com os demais materiais, tampouco a estrutura final formada. Em termos de fotocatalise, para a síntese do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e do $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT), as diferentes metodologias de síntese e reagentes precursores parecem não ter influência sobre a estrutura final obtida, a goethita, com a mesma excelência na eficiência na remoção de cor, sob luz UV. Diante de tais fatos, chega-se à conclusão de que a definição da melhor metodologia de preparo de materiais destinados à descoloração do corante Amarelo Reactron 4GL não é trivial, havendo necessidade de um estudo mais sistemático de preparo/caracterização de materiais para um melhor entendimento do processo fotocatalítico.

3.7 Avaliação da adsorção e da fotocatalise através da análise de Carbono Orgânico Total (COT)

O processo de tratamento do corante em solução compreende não só a sua descoloração, mas também a remoção de matéria orgânica disposta no meio, a qual pode ser avaliada através de valores de COT (Carbono Orgânico Total), os quais

expressam a quantidade de carbono, na forma orgânica, presente em solução (MAGALHÃES, 2008).

A Tabela 12 apresenta os resultados da porcentagem de remoção de COT para cada um dos materiais relativos aos testes de fotólise, adsorção e fotocatalítico com as lâmpadas UV e VIS.

Tabela 12 – Percentual de remoção de matéria orgânica do corante Amarelo Reactron obtido nos testes de fotólise, adsorção e fotocatalise com as radiações visível (VIS) e ultravioleta (UV)

Teste/Material	Estruturas (DRX)	Adsorção	% Remoção de carbono	
			Fotodegradação (VIS)	Fotodegradação (UV)
Fotólise	-	-	0,0	0,0
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HU)	Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃ FeCO ₃	39,6	43,6	38,9
Fe _{0,75} Al _{0,25} (PP)	Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃	49,2	49,9	55,27
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HUN)	FeCO ₃	30,9	49,1	40,7
Fe _{0,75} Ti _{0,25} (PP)	Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃	0,0	0,0	0,0
Fe _{0,75} Ti _{0,25} (HUN)	α-Fe ₂ O ₃ FeCO ₃	49,4	52,4	59,2
Fe _{0,75} Al _{0,25} (HUN - FeCl ₂)	Fe ₃ O ₄ / γ-Fe ₂ O ₃ FeO(OH)	53,7	54,0	58,7
Zn _{0,75} Fe _{0,25} (PP)	ZnO	68,5	68,0	70,6
Fe _{0,67} Al _{0,33} (PPN)	FeO(OH)	51,4	52,9	52,8
Fe _{0,67} Al _{0,33} (HDT)	FeO(OH)	27,1	32,3	36,3

Fonte: A autora, 2022.

Com relação à fotólise, observa-se que não houve nenhuma remoção de carbono orgânico quando aplicada apenas luz UV ou VIS ao corante Amarelo Reactron e, assim como no caso da descoloração, isso indica que este processo não apresenta eficiência na degradação do corante em solução.

Em termos de adsorção, todos os materiais alcançaram resultados significativos, com remoção de COT na faixa de 27% a 68%, à exceção do Fe_{0,75}Ti_{0,25} (PP), que apresentou o mesmo comportamento quanto à remoção de cor, ou seja,

sem promover efeito algum, inclusive nos testes fotocatalíticos, pela mesma razão suposta anteriormente, na avaliação do percentual de descolorimento. $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP), $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN), $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN - FeCl_2) e $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) apresentaram bons resultados e desempenhos semelhantes, apesar de serem constituídos por estruturas distintas, bem como suas metodologias de síntese. No entanto, o destaque vai para o $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP), cuja porcentagem de remoção de COT alcançou cerca de 68%, sendo constituído, em sua maioria, por óxido de zinco, além de também conter ferro em sua composição, conforme comprovado pelas análises de FTIR e FRX.

Surpreendentemente, em termos de adsorção, os resultados das análises de COT não foram compatíveis com os valores obtidos nos descolorimentos, uma vez que, quando a solução é descorada, a mesma porcentagem de carbono fica retida na superfície do material. Sendo assim, as porcentagens de descoloração e de remoção de carbono orgânico deveriam ter apresentado resultados bastante semelhantes, diferente do observado, já que, de maneira geral, os resultados de descolorimento foram superiores aos de remoção de carbono orgânico, à exceção dos materiais $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) e $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (HDT).

No que diz respeito aos testes fotocatalíticos, apenas o $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN), cuja estrutura predominante é a siderita, apresentou um incremento significativo na remoção de COT em relação à adsorção, na incidência de ambas as radiações, atingindo 49,1% e 40,7%, a partir das luzes VIS e UV, respectivamente. Para os demais materiais, inclusive os que também possuem siderita em sua composição, o efeito fotocatalítico foi ínfimo frente ao efeito adsorptivo, talvez pelo fato desses outros materiais serem não só constituídos por siderita, mas também, por outros tipos de estruturas, que não sejam favoráveis à fotocatalise.

O material que apresentou o melhor desempenho na remoção de COT foi o $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP), e se deveu, principalmente, ao efeito da adsorção já que a contribuição fotocatalítica foi insignificante. Sua boa performance coincidiu com o resultado obtido para a descoloração, na qual este material também se mostrou ser o mais eficiente na remoção de cor. O sólido em questão atingiu 68,5% de remoção de COT, por adsorção, 68,0% na faixa do visível e 70,6 % sob luz UV.

Ao utilizar o catalisador ZnO comercial em processo fotocatalítico, Da Silva (2016) atingiu apenas 26% de remoção de COT do corante Amarelo Reactron (50 mg/L), sob radiação UV, em 30 minutos de reação, utilizando a mesma proporção empregada neste trabalho entre material sólido e solução aquosa do corante. O efeito

da adsorção nesse mesmo material foi nulo. Conforme já mencionado anteriormente, talvez a presença do ferro na composição do $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP) tenha sido favorável à adsorção, além do tempo de duração do teste reacional ter sido maior. O mesmo autor também testou o uso do catalisador TiO_2 comercial, nas mesmas condições já citadas, relatando uma remoção de COT de 31,1%, quando aplicada radiação UV e, por adsorção, houve uma remoção de apenas 4,1% de COT.

Já Guerra (2009) utilizou, também, ZnO comercial e radiação UV na remoção de COT de uma solução aquosa do azocorante reativo Yellow 145 (40 mg/L), em 30 e 240 minutos de tratamento fotocatalítico. Nesses intervalos de tempo, a remoção de COT alcançada foi de 36,6 e 68,5%, respectivamente. Comparando o resultado em 240 minutos de reação com o resultado obtido com o $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP), o qual foi avaliado em um período de 150 minutos, tem-se eficiências de remoção bastante semelhantes, apesar da concentração do corante empregado pelo autor ter sido 20% menor, porém em um tempo maior de tratamento.

No que diz respeito aos demais materiais, constituídos, predominantemente, por estruturas à base de ferro, até onde foram as pesquisas na literatura, não foram localizados trabalhos que aplicassem esses materiais em processo fotocatalítico ou adsorativo para remoção de COT, envolvendo o corante Amarelo Reactron 4GL ou, até mesmo, outros corantes têxteis. Também foram feitas buscas, sem sucesso, de materiais similares que fossem empregados na degradação do corante Amarelo Reactron.

Dentre os materiais sintetizados, assim como na análise da descoloração, em termos de adsorção, diferentes metodologias de síntese levaram à obtenção de sólidos com desempenhos bastante semelhantes na remoção de COT da solução aquosa do corante Amarelo Reactron. Os materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN - FeCl_2) tem, em comum, as estruturas magnetita e/ou maghemita, apesar das metodologias de síntese serem distintas, assim como o único fator coincidente entre $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN - FeCl_2) e $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN) é serem compostos pela goethita. Já o $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (HUN) tem apenas seu reagente precursor, o sulfato de ferro, em comum com o $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP) e o $\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ (PPN). E, como na análise do descoloramento, o material que apresentou os melhores resultados na remoção de COT foi o $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP), cuja metodologia e reagentes precursores divergem dos demais materiais, assim como a estrutura final formada.

Logo, com base nos resultados das análises de COT e remoção de cor, pode-se concluir que o material com melhor desempenho na subtração do corante amarelo Reactron em solução é o $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP).

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram preparados nove materiais, sendo oito compostos por Fe e Al ou Fe e Ti, nas proporções molares 3:1 e 2:1, sintetizados pelos métodos de hidrólise de ureia, com e sem emprego de N₂, coprecipitação, com e sem N₂, e hidrotérmico. Apenas um material apresentou Zn e Fe em sua composição, na proporção 3:1, sendo preparado pelo método de coprecipitação com N₂.

Os materiais sólidos foram caracterizados pelas técnicas de DRX, MEV, FTIR, TGA e FRX, e testados em ensaios de adsorção e fotocatalíticos, sob radiações ultravioleta e visível. Já o produto reacional foi caracterizado por Espectrofotometria UV-Vis e COT, a fim de avaliar a capacidade desses materiais na descontaminação de efluente contendo corante têxtil Amarelo Reactron 4 GL.

A partir da análise de DRX, foram identificadas estruturas do tipo siderita, hematita, goethita, zincita e magnetita e/ou maghemita fazendo parte da composição dos sólidos, sendo que as duas últimas não puderam ser diferenciadas devido aos seus perfis cristalográficos serem bastante semelhantes. Pode-se supor que a utilização de ureia tenha sido determinante para a formação de siderita e/ou magnetita uma vez que, aparentemente, este composto induziu a precipitação de íons Fe²⁺ ao reduzir a acidez do meio. Além disso, o tipo de estrutura formada foi influenciada pela metodologia de síntese empregada como também pelos reagentes precursores e pela presença ou ausência de N₂ durante a síntese.

À exceção do Fe_{0,75}Al_{0,25}(HUN) e do Fe_{0,75}Ti_{0,25}(HUN), a partir das micrografias dos demais materiais não foi possível definir, total ou parcialmente, a morfologia dos materiais sintetizados, especialmente os constituídos pelas estruturas do tipo magnetita e/ou maghemita, goethita e zincita, talvez por serem formados por partículas tão pequenas a ponto de a resolução do microscópio não ter sido suficiente para detalhá-las. Notou-se que materiais que apresentaram siderita em sua composição exibiram morfologias similares.

A técnica analítica de FTIR, além de ter possibilitado ratificar as informações extraídas pela técnica de DRX, através da sugestão de presença de bandas de ligações entre elementos que fazem parte da composição das estruturas identificadas, também permitiu visualizar bandas de ligação Fe-O e Al-O nos materiais cuja presença de compostos de Fe e Al não haviam sido evidenciadas por DRX.

Com base na análise de TG, verificou-se que a maior perda de massa esteve associada à água física e quimicamente adsorvida, corroborando os resultados da análise de FTIR, que indicaram a presença de bandas que puderam ser atribuídas a moléculas de água. As demais perdas também corresponderam ao esperado, indicando a possível presença de resíduos de reagentes precursores, tais como carbonatos, nitratos e sulfatos, nos materiais sintetizados.

A análise de FRX mostrou-se útil a fim de constatar a incorporação dos metais dos sais precursores nos materiais, principalmente no que diz respeito aos metais empregados em menor proporção nos materiais, tratando-se, principalmente, do Al e do Ti, e o Fe no caso do sólido Zn-Fe, que não foram identificados por DRX. Através da FRX, verificou-se, também, que não foi possível desenvolver adequadamente os métodos de preparo de modo que fossem obtidos os materiais desejados, uma vez que, à exceção do $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP), os demais materiais apresentaram um erro maior ou igual a 10% em termos de razão molar experimental entre os metais, quando comparada à razão molar nominal.

De maneira geral, em termos de adsorção, os materiais promoveram uma remoção significativa do corante Amarelo Reactron 4 GL. Em contrapartida, o efeito fotocatalítico, tanto na faixa do UV quanto na faixa do VIS, não contribuiu expressivamente para o aumento da descoloração. Já com relação à fotólise, nenhum efeito relevante foi observado para ambas as radiações. Dentre os materiais testados, o $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP) foi o que apresentou o melhor desempenho, alcançando 100% de descoloramento.

Por fim, tratando-se da degradação do corante, com relação à fotólise, nenhuma remoção de COT foi observada quando aplicada luz UV ou VIS. Em geral, nos testes de adsorção, os materiais sintetizados atingiram resultados expressivos, enquanto o efeito fotocatalítico foi ínfimo frente ao efeito adsorptivo e, mais uma vez, assim como na descoloração, o destaque foi para o $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ (PP), cuja porcentagem de remoção de COT alcançou cerca de 68%.

Os resultados sugerem que as fases presentes na composição dos materiais têm influência sobre os resultados alcançados, tanto em termos de adsorção quanto em termos de fotocatalise. Contudo, são necessárias outras análises, tais como de adsorção e dessorção de N_2 (para determinação de propriedades texturais) e espectroscopia Mössbauer (para determinação do estado de oxidação do ferro), a fim

de avaliar a influência de outras propriedades dos materiais nos resultados alcançados.

SUGESTÕES

Seguem como sugestões para trabalhos futuros:

- Investigar, através do método Rietveld ou por Espectroscopia de Mossbauer, por exemplo, se os materiais $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HU), $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP), $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (HUN - FeCl_2) são constituídos por magnetita ou maghemita ou ambos os óxidos. O método Rietveld, além do refinamento estrutural, possibilita a identificação de fases presentes nos materiais, por meio de indexação dos picos de Bragg (KINAST, 2000). Já a Espectroscopia de Mossbauer permite a identificação de estruturas cristalinas, por meio da emissão e absorção de raios gama, entre o núcleo de uma fonte radioativa e o núcleo de uma amostra, respectivamente (CAMPOS, 2009);
- Avaliar a área específica dos materiais e verificar sua influência na adsorção e na fotocatalise;
- Realizar testes de magnetização com os materiais sintetizados;
- Empregar outro método de agitação nos testes de adsorção e fotocatalíticos em virtude do caráter magnético de alguns materiais, a fim de avaliar se haveria uma maior eficiência desses sólidos quando mais bem dispersos no meio reacional;
- Estudar a influência do pH, da concentração inicial do material sólido e da concentração da solução de corante nas eficiências do descoramento e da remoção de COT;
- Fazer testes de adsorção e de fotocatalise utilizando um volume maior de solução de corante, o que possibilitaria a retirada de alíquotas ao longo do período de execução dos testes, a fim de avaliar não só a cinética, mas também, a possibilidade de estar havendo a lixiviação dos sólidos sintetizados no meio reacional;
- Verificar a viabilidade de recuperação e reuso dos materiais nas mesmas condições reacionais empregadas neste trabalho;

- Realizar testes fotocatalíticos empregando luz solar como fonte de radiação.

REFERÊNCIAS

ABDEL-BASET, T.A.; BELHAJ, M. Structural characterization, dielectric properties and electrical conductivity of ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation route. *Physica B: Condensed Matter*, v. 616, 413130, 2021.

AHMED, S.N.; INAM, A.; HAIDER, W. γ -Fe₂O₃ photocatalyst immobilized on a porous Ni substrate for recyclable solar photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research*, v.21, n. 238, 2019, DOI: 10.1007/s11051-019-4663-6.

AL-ABDALLAT, Y.; JUM'H, I.; AL BSOUL, A.; JUMAH, R.; TELFAH, A. Photocatalytic degradation dynamics of methyl orange using coprecipitation synthesized Fe₃O₄ nanoparticles. *Water Air Soil Pollut*, v. 230, n. 277, 2019, DOI:10.1007/s11270-019-4310-y.

ALMEIDA, E.J.R. de; DILARRI, G; CORSO, C.R. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. *Boletim das águas*, 2017. Disponível em:<<http://www.mpf.mp.br/atuacaotematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/boletim-dasaguas/artigos-cientificos/a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes/view>>. Acesso em: 14 mar. 2018.

AMANI-GHADIM, A.R.; ALIZADEH, S.; KHODAM, F.; REZVANI, Z. Synthesis of rod-like -FeOOH nanoparticles and its photocatalytic activity in degradation of an azo dye: Empirical kinetic model development. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 408, p. 60-68, 2015.

ARAÚJO, S. de; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.C.; MALPASS, G.R.P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente & Água*, v. 11, p. 387-401, 2016.

ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, v. 78, p. 117-130, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTEL E DE CONFECÇÃO. *Perfil do setor têxtil referente a 2018* (atualizado em dezembro de 2019). Disponível em:<<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 5 mar. 2020.

ASUHA, S., GAO, Y. W., DELIGEER, W., YU, M., SUYALA, B., & ZHAO, S. Adsorptive removal of methyl orange using mesoporous maghemite. *Journal of Porous Materials*, v. 18, p. 581–587, 2010.

AYACHI, A.A.; MECHAKRA, H.; SILVAN, M.M.; BOUDJAADAR, S.; ACHOUR, S. Monodisperse α -Fe₂O₃ nanoplatelets: synthesis and characterization. *Ceramics International*, v. 41, p. 2228-2233, 2015.

BACCARO, A.L.B.; GUTZ, I.G.R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. *Química Nova*, v. 41, p. 326-339, 2018.

BARBOSA, R.; MORAIS, D.D.S; ARAÚJO, E.M.; MÉLO, T.J.A. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos – Parte II, *Cerâmica*, v.58, p. 363-367, 2012.

BARROS, K.L.P.de. *Efeito da adição de dopantes e da rota de síntese nas propriedades do composto CaTiO₃*. 2017. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

BERGAMINI, R.B.M. *Degradação de corantes têxteis ácidos e reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO₂ como fotocatalisador*. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BOUBAKRI, S.; DJEBBI, M.A.; BOUAZIZ, Z.; NAMOUR, P.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; AMARA, A.B.H.; TRABELSI-AYADI, M.; GHORBEL-ABID, I.; KALFAT, R. Removal of two anionic reactive textile dyes by adsorption into MgAl-layered double hydroxide in aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p. 23817-23832, 2018.

BROD, J.A.; MOURA, M.A. *Classe dos carbonatos (nitratos, boratos)*. Disponível em:< <https://mw.eco.br/ig/cursos/FundMineral/index.htm>>. Acesso em: 10 ago. 2021.

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, v. 194, p. 259-267, 2006.

CALIMLI, M.H.; NAS, M.S.; BURHAN, H.; MUSTAFOV, S.D.; DERMIRBAS, O.; SEN, F. Preparation, characterization and adsorption kinetics of methylene blue dye in

reduced-graphene oxide supported nanoadsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, v. 309, 113171, 2020.

CAMBIER, P. Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size: I. Interpretation of OH and lattice vibration frequencies. *Clay Minerals*, v. 21, p. 191-200, 1986.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catal.Today*, v. 77, p. 299-314, 2003.

CAMPOS, L.C. *Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor*. 2206. 112 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

CAMPOS, M. *Investigação por espectroscopia Mossbauer das fases formadas e sua influência na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L nitretado*. 2009. 126f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

CAVALCANTE, R.M.; ROSSI, N. das G.; CANTON, L.C. FIGUEIREDO, R.; JUNIOR, I.G.de S.; DA COSTA, A.C.S. Síntese e caracterização de goethita substituída por cobalto. In: ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA, 10., 2017, Maringá. *Anais X EPCC*. Maringá: UNICESUMAR, 2017. Disponível em: <<http://rdu.unicesumar.edu.br/bitstream/123456789/1313/1/epcc--80219.pdf>>. Acesso em: 21 abr. 2021.

CHAGAS, G. M.; RESENDE, E. C.; GUERREIRO, M. C. Preparo de material a partir de lama vermelha impregnada com Fe(III) e aplicação em processos oxidativos avançados. *Revista Virtual de Química*, v. 10, p. 37-49, 2018.

CHAGAS, L. H.; FARIAS, S. B. P. DE; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R.; CHIARO, S. S. X.; SPEZIALI, N. L.; ABREU, H. A. DE; MUSSEL, W. N. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. *Química Nova*, v. 35, p. 1112–1117, 2012.

CHEMICAL BOOK. *Aluminium nitrate nonahydrate*. 2019. Disponível em:<https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2414728_EN.htm>. Acesso em: 10 out. 2021.

CHEN, L.; HE, B.-Y.; HE, S.; WANG, T.-J.; SU, C.-L.; JIN, Y. Fe-Ti oxide nano-adsorbent synthesized by co-precipitation for fluoride removal from drinking water and its adsorption mechanism. *Powder Technology*, v. 227, p. 3-8, 2012.

CHEN, Y.H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 553, p. 194-198, 2013.

CHOI, W.; LAHIRI, I.; SEELABOYINA, R.; KANG, Y. S. Synthesis of graphene and its applications: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, v. 35, n. 1, p. 52-71, 2010.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, n. 53, p. 58-63, mar. 2005.

CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 20, 2019, São Paulo. Óxido de zinco dopado com terras raras: aplicação na degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos, São Paulo, 2019.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. cap. 1. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=CCnNKzh4oKUC&pg=PA1&hl=ptBR&source=gbs_toc_r&cad=4#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 23 maio 2020.

COSTA, T. C. de C. *Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso*. 2013. 116 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

CUI, D.; LI, Y.; CHEN, Y.; LI, Y.; HAI, Z.; XU, H.; XUE, C. Synthesis of CoTiO₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic degradation. *Micro & Nano Letters*, v. 14, p. 840–844, 2019.

DALPASQUALE, M.; PARABOCZ, C.R.B.; ANAISSI, F.J. Comportamento térmico (TG-DTA) de sais de alumínio e análise morfológica (MEV) e estrutural (DRX) do resíduo final. *Synergismus scyentifica UTFPR*, v. 12, p. 30-37, 2017.

DHAL, J. P.; MISHRA, B. G.; HOTA, G. Ferrous oxalate, maghemite and hematite nanorods as efficient adsorbents for decontamination of Congo red dye from aqueous

system. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 12, p. 1845-1856, 2014.

DEBECKER, D. P.; HULEA, V.; MUTIN, P. H. Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol-gel: A review. *Applied Catalysis A: General*, v. 451, p. 192- 206, 2013.

DILARRI, G.; DE ALMEIDA, É.J.R.; PECORA, H.B.; CORSO, C.R. Removal of dye toxicity from an aqueous solution using an industrial strain of *Saccharomyces Cerevisiae* (Meyen). *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 227, 2016. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/173233>>. Acesso em: 20 mar. 2020.

DOTTO, G.L.; RODRIGUES, F.K.; TANABE, E.H.; FRÖHLICH, R.; BERTUOL, D.A.; MARTINS, T. R.; FOLETTO, E. L. Development of chitosan/bentonite hybrid composite to remove hazardous anionic and cationic dyes from colored effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 4, p. 3230-3239, 2016.

DUARTE-NETO, J.F.; CARTAXO, J.M.; NEVES, G.A.; MENEZES, R.R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 1, p. 51–59, 2014.

DUBEY, M.; VIJAY, CHALLAGULLA, N.V.; WADHWA, S.; KUMAR, R. Ultrasound assisted synthesis of magnetic Fe₃O₄/α-MnO₂ nanocomposite for photodegradation of organic dye. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 609, 125720, 2021.

EI-SHEREAFY, E.; ABOUSEKKINA, M.M.; MASHALY, A.; EI-ASHRY, M. Mechanism of thermal decomposition and γ-pyrolysis of aluminum nitrate nonahydrate [Al(NO₃)₃·9H₂O]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 237, p. 183-186, 1998.

FEBRATEX GROUP. *Indústria da moda é a que mais gasta água a nível mundial, depois da agricultura*. 2021. Disponível em:< <https://febratex.com.br/industria-da-moda-e-a-que-mais-gasta-agua-a-nivel-mundial-depois-da-agricultura/>>. Acesso em: 24 fev. 2022.

FERREIRA, C.L.O. *Síntese de catalisadores a partir do pentóxido de nióbio e do dióxido de titânio para uso em processos fotocatalíticos*. 2019. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

FERREIRA, R.C. *Aplicação de argila maranhense como adsorvente para os corantes têxteis violeta cristal e azul turquesa em sistema aquoso*. 2014. 51 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2014.

FERREIRA, R.V. *Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com núcleo magnético de magnetita*. 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

FLORES, R.G. *Catalisadores e adsorventes produzidos a partir da drenagem ácida de mina de carvão e aplicação ao tratamento de efluentes líquidos*. 2012. 182 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 341-357, 1993.

FURLAN, F.R. *Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis*. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

GARCÍA, J.R.; SEDRAN, U.; ZAINI, M.A.A.; ZAKARIA, Z.A. Preparation, characterization, and dye removal study of activated carbon prepared from palm kernel shell. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p. 5076-5085, 2017.

GE, L.; WANG, W.; PENG, Z.; TAN, F.; WANG, X.; CHEN, J.; QIAO, X. Facile fabrication of Fe@MgO magnetic nanocomposites for efficient removal of heavy metal ion and dye from water. *Powder Technology*, v.326, p. 393-401, 2018.

GHAZKOOB, N.; SHOUSHARI, M.Z.; KAZEMINEZHAD, I.; BAGHAL, S.M.L. Structural, magnetic and optical investigation of AC pulse electrodeposited zinc ferrite nanowires with different diameters and lengths. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 537, 168113, 2021.

GONÇALVES, C.M. *Influência do alumínio sobre as transformações magnetita, maghemita, hematita*. 1998. 63 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.

GRZEBIELUCKA, E.C. *Efeito do $(\text{NaLi}_x)\text{CO}_3$, com $0 \leq x \leq 2$, na sinterização e condutividade elétrica do $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$* . 2014. 243 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

GUALTIERI, A.; VENTURELLI, P. In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time. *American Mineralogist*, v. 84, p. 895-904, 1999.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Revisão: corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUERRA, W. N. A. *Descoloração e mineralização de corantes reativos por processo fotocatalítico utilizando ZnO e radiação UV*. 2009. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, v.26, p. 3995-4021, 2005.

GUPTA, K.; KHATRI, O.M. Reduced graphene oxide as an effective adsorbent for removal of malachite green dye: Plausible adsorption pathways. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 501, p. 11-21, 2017.

HALFELD, M. B. D.; HUERTAS, J. O. Hidróxidos duplos lamelares sintetizados por precipitação homogênea com diferente razão [ureia]/[NO₃]. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 22., 2018, São Paulo. *Pôster...* São Paulo: Blucher Chemical Engineering Proceedings, 2018. p. 3136-3139.

HASSAN, H.S.; ELKADY, M. F.; EL-SHAZLY, A. H.; BAMUFLEH, H. S. Formulation of synthesized zinc oxide nanopowder into hybrid beads for dye separation. *Journal of Nanomaterials*, v. 2014, 967492, p. 1-14, 2014.

HE, X.; ZHONG, P.; QIU, X. Remediation of hexavalent chromium in contaminated soil by Fe(II)-Al layered double hydroxide. *Chemosphere*, v. 210, p. 1157-1166, 2018.

HERBST, M.H.; MACÊDO, M.I.F.; ROCCO, A.M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, v. 27, p. 986-992, 2004.

INAM, E.; ETIM, U.J.; AKPABIO, E.G.; UMOREN, S.A. Process optimization for the application of carbon from plantain peels in dye abstraction. *Journal of Taibah University for Science*, v. 11, p. 173-185, 2017.

IRAM, M.; GUO, C.; GUAN, Y.; ISHFAQ, A.; LIU, H. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe_3O_4 hollow nanospheres. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, p. 1039-1050, 2010.

JAMIL, S.; TARIQ, T.; KHAN, S.R.; EHSAN, M.A.; REHMAN, A.; JANJUA, M.R.S.A. Structural characterization, synthesis and application of zincite nanoparticles as fuel additive. *Journal of Cluster Science*, 2021, DOI: 10.1007/s10876-021-02047-y.

JEDRZEJCZAK, A.; BATORY, D.; PROWIZOR, M.; DOMINIK, M.; SMIETANA, M.; CICHOMSKI, M.; KISIELEWSKA, A.; SZYMANSKI, W.; KOZLOWSKI, W.; DUDEK, M. Titanium (IV) isopropoxide as a source of titanium and oxygen atoms in carbon based coatings deposited by Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition method. *Thin Solid Films*, v. 693, 137697, 2020.

JELLE, A. A.; HMADEH, M.; O'BRIEN, P. G.; PEROVIC, D. D.; OZIN, G. A. Photocatalytic Properties of All Four Polymorphs of Nanostructured Iron Oxyhydroxides. *ChemNanoMat*, v. 2, p. 1047-1054, 2016.

JOSHI, M.; BANSAL, R.; PURWAR, R. Colour removal from textile effluents. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, v. 29, p. 239-59, 2004.

JIN, S-E.; JIN, H-E. Synthesis, characterization, and three-dimensional structure generation of zinc oxidebased nanomedicine for biomedical applications. *Pharmaceutics*, v. 11, n. 575, 2019, DOI: 10.3390/pharmaceutics11110575.

KAR, S.; EQUENUDDIN, S.M. Adsorption of chromium (VI) onto natural mesoporous goethite: Effect of calcination temperature. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 9, 100250, 2019.

KARUPPASAMY, P.; NISHA, N.R.N., PUGAZHENDHI, A., KANDASAMY, S.; PITCHAIMUTHU, S. An investigation of transition metal doped TiO_2 photocatalysts for the enhanced photocatalytic decoloration of methylene blue dye under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, 105254, 2021.

KAVITHA, S.; JAYAMANI, N.; BARATHI, D. Investigation on $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposites and their enhanced photocatalytic properties for the degradation of methylene blue under solar light irradiation. *Bull Mater Sci*, v. 44, n. 26, 2021, DOI:10.1007/s12034-020-02291-4.

KHAN, S.R.; JAMIL, S.; JANJUA, M.R.S.A.; KHERA, R.A. Synthesis of ferric oxyhydroxide nanoparticles and ferric oxide nanorods by reflux assisted coprecipitation

method and comparative study of their thermal properties. *Materials Research Express*, v. 4, 115019, 2017.

KINAST, E. J. *Refinamento estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa Fullprof*. 2000. 95f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

KLINGSHIRN, C. ZnO: From basics towards applications. *Physica Status Solidi (b)*, v. 244, p. 3027-3073, 2007.

KOUHAIL, M.; AHMADI, Z.E.; BENAVIDA, A. Effect of Ag, Ca, and Fe on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles to remove textile dyes under sunlight irradiation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 135, p. 169-182, 2021.

KÖNIG, U. PÖLLMANN, H.; ANGÉLICA, R.S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. *Revista Escola de Minas*, v. 55, p. 111-114, 2002.

KROELL, M.; PRIDOEHL, M.; ZIMMERMANN, G.; POP, L.; ODENBACH, S.; HARTWING, A. Magnetic and rheological characterization of novel ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 289, p. 21-24, 2005.

KUMAR, R.D.; THANGAPPAN, R.; JAYAVEL, R. Synthesis and characterization of LaFeO₃/TiO₂ nanocomposites for visible light photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 101, p. 25-33, 2017.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.de; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, p. 78-82, 2002.

KURNIAWAN, T.A.; MENGTING, Z.; FU, D.; YEAP, S.K.; OTHMAN, M.H.D.; AVTAR, R.; OUYANG, T. Functionalizing TiO₂ with graphene oxide for enhancing photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in contaminated wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 270, 110871, 2020.

KYZAS, G.Z.; BIKIARIS, D.N.; MITROPOULOS, A.C. Chitosan adsorbents for dye removal: a review. *Polimer International*, v. 66, p. 1800-1811, 2017.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 47, p. 39-46, 2016.

LAOUTID, F.; BONNAUD, L.; ALEXANDRE, M.; LOPEZ-CUESTA, J.-M., DUBOIS, PH., New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R: Reports*, v. 63, p. 100–125, 2009.

LEDVANCE. *Catálogo Lâmpadas_Halógenas, Fluorescentes Tubulares e Compactas e Reatores*. Linha de produtos 2016/2017. 2016.

LEGODI, M.; DE WAAL, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments*, v. 74, p. 161–168, 2007.

LI, S. Combustion synthesis of porous MgO and its adsorption properties. *International Journal of Industrial Chemistry*, v. 10, p. 89-96, 2019.

LI, S.; QIN, G.W.; ZHANG, Y.; PEI, W.; ZUO, L.; ESLING, C. Anisotropic growth of iron oxyhydroxide nanorods and their photocatalytic activity. *Advanced Engineering Materials*, v. 12, p. 1082-1085, 2010.

LI, X.; ZHANG, F.; MA, C.; SAUL, E.; HE, N. Green Synthesis of Uniform Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles and Micron Cubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 12, p. 2939-2942, 2012.

LIU, C.; SHIH, K.; GAO, Y.; LI, F.; WEI, L. Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina. *Journal of Soils and Sediments*, v. 12, p. 724-733, 2012.

LIU, H.; GAO, L. Preparation and properties of nanocrystalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -sensitized TiO_2 nanosheets as a visible light photocatalyst. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, p. 370-373, 2006.

LIU, W.; YAO, C.; WANG, M.; JI, J.; YING, L.; FU, C. Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow X-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 32, p. 655-662, 2012.

LIU, X.; WANG, H.; SU, C.; ZHANG, P.; BAI, J. Controlled fabrication and characterization of microspherical FeCO_3 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 351, p. 427-432, 2010.

LUDI, B.; NIEDERBERGER, M. Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization. *The Royal Society of Chemistry*, 2013, DOI: 10.1039/c3dt50610j.

LUKAC, J.; BAKARDJIEVA, S.; STENGL, V.; SZATMARY, L.; SUBRT, J. Hydrous aluminium-oxides prepared by homogeneous precipitation from aluminium (III)sulphate with urea. *Ceramics-Silikaty*, v. 50, p. 22-26, 2006.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. Argila - Bentonita. In: _____. *Rochas & minerais Industriais: usos e especificações*. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. cap. 11, p. 253. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1100/1/11.BENTONITA%20Rev%20Adao%20Fernando%20Lins.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2020.

MA, H.; HAN, J.; FU, Y.; SONG, Y.; YU, C.; DONG, X. Synthesis of visible light responsive ZnO–ZnS/C photocatalyst by simple carbothermal reduction. *Elsevier*, v. 102, p. 417-423, 2011.

MA, J.; LIAN, J.; DUAN, X.; LIU, X.; ZHENG, W. α -Fe₂O₃: hydrothermal synthesis, magnetic and electrochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, v.114, p. 10671-10676, 2010.

MA, Q.; PEI, Y.; DAI, D; PENG, X.; CUI, D.; LIU, C.; YUAN, L. Core-shell structured Mn₂O₃/MgO microsphere for removal of C.I. Basic Violet 3 from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 545, p. 188-196, 2018.

MAGALHÃES, F. *Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos*. 2008. 215 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MAHALINGAM, T.; SELVAKUMAR, C.; RANJITH KUMAR, E.; VENKATACHALAM, T. Structural, optical, morphological and thermal properties of TiO₂-Al and TiO₂-Al₂O₃ composite powders by ball milling. *Physics Letters A*, v. 381, p. 1815-1819, 2017.

MAMAT, M.; ABDULLAH, M.A.A.; KADIR, M.A.; JAAFAR, A.M.; KUSRINI, E. Preparation of layered double hydroxides with different divalent metals for the adsorption of methyl orange dye from aqueous solutions. *International Journal of Technology*, v. 6, p. 1103 -1111, 2018.

MANIQUE, M.C. *Síntese pelo método hidrotérmico de nanotubos de TiO_2 e sua caracterização microestrutural e como fotocatalisador na etapa de esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel*. 2015. 100 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

MARANA, N.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. de. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. *Química Nova*, v. 33, n. 4, p. 810-815, 2010.

MARCELLO, B.A. *Caracterização microestrutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO_2 obtidos por deposição química de organometálicos em fase vapor*. 2015. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015.

MASSET, P.; POINSON, J.-Y.; POINGNET, J.-C. TG/DTA/MS Study of the thermal decomposition of $FeSO_4 \cdot 6H_2O$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 83, p. 457–462, 2006.

MERCK. Titanium (IV) isopropoxide. 2021. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/687502?gclid=CjwKCAjwiJqWBhBdEiwAtESPaMKWU43VsjmWTDIS0Nb6LfPwf34Qi7MDc-pzN1Dho7SCPqwvbUtXvx oCwwYQAvD_BwE>. Acesso em: 10 out. 2021.

MOLODTSOVA, T.; GORSHENKOV, M.; SALIEVA, A.; VANYUSHIN, V.; GONCHAROV, I.; SMIRNOVA, N. One-step synthesis of $\gamma-Fe_2O_3/Fe_3O_4$ nanocomposite for sensitive electrochemical detection of hydrogen peroxide. *Electrochimica Acta*, v. 370, 137723, 2021.

MOURÃO, H.A. de J.L. *Novas rotas para a síntese hidrotérmica de nanoestruturas de óxidos de titânio*. 2012. 149 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012

MOURÃO, L.C. *Catalisadores Cu/Al_2O_3 promovidos com Co e Zn aplicados à gaseificação de etanol em meio contendo água em condições supercríticas*. 2018. 129 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2018.

MÜLLER, M.; VILLALBA, J.C.; ANAISSI, F.J. Decomposição térmica (TG-DTA) de sais de ferro [$FeCl_3 \cdot 6H_2O$] e [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] com análise morfológica e química do produto final. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 35, p. 9-14, 2014.

MURARO, P.C.L.; Mortari, S.R.; Vizzotto, B.S.; CHUY, G.; SANTOS, C. dos; BRUM, L.F.W.; SILVA, L. da. Iron oxide nanocatalyst with titanium and silver nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity on the degradation of Rhodamine B dye. *Scientific Reports*, v. 10, n. 3055, 2020.

NAGAI, T.; ISHIDO, T.; SETO, Y.; NISHIO-HAMANE, D.; SATA, N.; FUJINO, K. Pressure-induced spin transition in FeCO₃-siderite studied by x-ray diffraction measurements. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 215, 012002, 2010.

NANDI, B.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, v. 42, p. 583-590, 2009.

NATH, K.; PATEL, T.M.; DAVE, H.K. Performance characteristics of surfactant treated commercial polyamide membrane in the nanofiltration of model solution of reactive yellow 160. *Journal of Water Process Engineering*, v. 9, p. e27-e37, 2016.

NETO, F.N.DE S. *Preparação e caracterização de óxidos de ferro magnéticos revestidos com polidimetilsiloxano*. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2012.

NGA, N.K.; CHAU, N.T.T.; VIET, P.H. Preparation and characterization of a chitosan/MgO composite for the effective removal of reactive blue 19 dye from aqueous solution. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 5, p. 65-72, 2020.

NGUYEN, V.D.; KYNICKY, J.; AMBROZOVA, P.; ADAM, V. Microwave-assisted synthesis of goethite nanoparticles used for removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Materials*, v.10, n. 7, 2017, DOI: 10.3390/ma10070783.

NYQUIST, R.A.; KAGEL, R.O. Infrared spectra of inorganic compounds. In:_____. *Handbook of infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts*. New York and London: Academic Press, 1971. p. 1-18. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780125234504500055>>. Acesso em: 20 nov. 2020.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, 1998.

NURDIN, I.; JOHAN, M.R.; YAACOB, I.I.; ANG, B.C. Effect of nitric acid concentrations on synthesis and stability of maghemite nanoparticles suspension. *The Scientific World Journal*, v. 2014, 589479, 2014.

OGAWA, M.; KAIHO, H. Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite Particles. *Langmuir*, v.18, p.4240-4242, 2002.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L.; GUARIEIRO, A.L.N. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 925-929, 2007.

OLLIS, D. F.; AL-EKABI, H. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Amsterdam: Elsevier, 1993.

OUACHTAK, H.; HAOUTI, R.E.; GUERDAOUI, A.E.; HAOUNATI, R.; AMATERZ, E.; ADI, A.A.; AKBAL, F.; TAHA, M.L. Experimental and molecular dynamics simulation study on the adsorption of Rhodamine B dye on magnetic montmorillonite composite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@Mt}$. *Journal of Molecular Liquids*, v. 309, 113142, 2020.

OZGUR, U.; ALIVOV, Y.I.; LIU.C.; TEKE, A.; RESHCHICOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S-J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, v. 98, 041301, 2005.

PARIDA, K.M.; MOHAPATRA, L. Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. *Chemical Engineering Journal*, v.179, p. 131–139, 2012.

PASCOAL, S. A.; LIMA, C. A. P.; SOUSA, J. T.; LIMA, G. G. C.; VIEIRA, F. F.; Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. *Química Nova*, v. 30, p. 1082-1087, 2007.

PAULCHAMY, B.; ARTHI, G.; LIGNESH, B.D. A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, v. 6, 1000253, 2015.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst Preparation Methods. *Catalysis Today*, v. 34, p. 281-305, 1997.

PETTINARI, C.; SANTINI, C. IR and Raman Spectroscopy of inorganic, coordination and organometallic compounds. In:_____. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, San Diego: Academic Press, 2000. v. 2, p. 1021–1034. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/260115464_IR_and_Raman_Spectroscopy_of_Inorganic_Coordination_and_Organometallic_Compounds>. Acesso em: 08 ago. 2021.

PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z.; RAJENDRAN, R.; KANDARAMATH, T. Photodegradation of methylene blue over novel 3D ZnO microflowers with hexagonal pyramid-like petals. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 112, p. 527-542, 2014.

QU, X.-F.; YAO, Q.-Z.; ZHOU, G.-T. Synthesis of siderite microspheres and their transformation to magnetite microspheres. *European Journal of Mineralogy*, v. 23, p. 759–770, 2011.

RAJAITHA, P.M.; HAJRA, S.; SAHU, M.; MISTEWICZ, K.; TOROÑ, B.; ABOLHASSANI, R.; PANDA, S.; MISHRA, Y.K.; KIM, H.J. Unraveling highly efficient nanomaterial photocatalyst for pollutant removal: a comprehensive review and future progress. *Materials Today Chemistry*, v. 23, 100692, 2022.

RAO, M. M.; REDDY, B. R.; JAYALAKSHMI, M.; JAYA, V. S.; SRIDHAR, B. Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis. *Materials Research Bulletin*, v.40, p.347-359, 2005.

RAPHAEL, E.; SILVA, M.N.; SZOSTAK, R.; SCHIAVON, M.A.; NOGUEIRA, A.F. Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. *Química Nova*, v. 41, p. 61-74, 2018.

REDDY, P.R.; JAYARAMBABU, N.; SOMASAI, A.K.; RAO, K.V.; APARNA, Y. Zinc oxide nanoparticles synthesized from curcuma longa extract for seed germination. *Journal of Scientific Issues*, v. 1, p. 1-5, 2016.

REDHA, Z.M.; YUSUF, H.A.; BURHAN, S.; AHMED, I. Facile synthesis of ZnO nanospheres by co-precipitation method for photocatalytic degradation of azo dyes: optimization via response surface methodology. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 2021, DOI: 10.1007/ s40095-020-00380-y.

REHMAN, A.; DAUD, A.; WARSI, M.F.; SHAKIR, I.; AGBOOLA, P.O.; SARWAR, M.I.; ZULFIQAR, S. Nanostructured maghemite and magnetite and their nanocomposites with graphene oxide for photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Chemistry and Physics*, v. 256, 123752, 2020.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAN, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v. 77, p. 247 – 252, 2001.

RODRIGUES, F.C.S.M. *Degradação fotocatalítica do antraceno empregando Ag-TiO₂ suportado em fibras de coco e sisal*. 2014. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

RUIZ-BALTAZAR, A.; ESPARZA, R.; ROSAS, G.; PÉREZ, R. Effect of the Surfactant on the Growth and Oxidation of Iron Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, v. 2015, 240948, 2015.

SALLEH, M.A.M.; MAHMOUD, D.K.; KARIM, W.A.W.A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, v. 280, p. 1-13, 2011.

SANTOS, R. M. M.; TRONTO, J.; BRIOIS, V.; SANTILLI, C.V. Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: Insight of the aggregative nucleation and growth mechanism of LDH memory effect. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 20, p. 9998-10009, 2017.

SARMA, J.; SARMA, A.; BHATTACHARYYA, K. G. Biosorption of commercial dyes on *Azadiracta indica* leaf powder: A case study with a basic dye Rhodamine B. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 5433–5440, 2008.

SCHIAVELLO, M. *Photocatalysis and Environment*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988.

SERPONE, N.; PELLIZZETTI, E. *Photocatalysis, fundamentals and applications*. New York: Wiley, 1989.

SILVA, L.A.da. *Síntese e caracterização de nanopartículas de hematita e de ferro zerovalente sintetizadas a partir de cloreto férrico*. 2015. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SILVA, L.S.da. *Avaliação do processo combinado fotocatalítico e biológico para descoloração e remoção de matéria orgânica de efluentes têxteis*. 2016. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SILVA, M.F.; PINEDA, E.A.G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. *Química Nova*, v. 38, p. 393-398, 2015.

SINGH, N.H.; KEZO, K.; DEBNATH, A.; SAHA, B. Enhanced adsorption performance of a novel Fe-Mn-Zr metal oxide nanocomposite adsorbent for anionic dyes from binary dye mix: Response surface optimization and neural network modeling. *Applied Organometallic Chemistry*, v. 32, e4165, 2017.

SOUZA, N. S. *Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de ferro e de Grafite magnética fluida (GMF)*. 2008. 100 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

STOIA, M.; ISTRATIE, R.; PĂCURARIU, C. Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 125, p. 1185-1198, 2016.

TANG, X.; TANG, R.; XIONG, S.; ZHENG, J.; LI, L.; ZHOU, Z.; GONG, D.; DENG, Y.; SU, L.; LIAO, C. Application of natural minerals in photocatalytic degradation of organic pollutants: A review. *Science of The Total Environment*, v. 812, 152434, 2022.

TARAT, P.; MORALES, M. P.; GONZÁLEZ-CARRENO, T.; VEINTEMILLASVERDAGUER, S.; SERNA, C.J. Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 290, p. 28-34, 2005.

ULLAH, R.; DUTTA, J. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, p. 194-200, 2008.

UPADHYAY, R. K.; SOIN, N.; ROY, S. S. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. *Rsc Advances*, v. 4, n. 8, p. 3823-3851, 2014.

VAEZ, Z.; JAVANBAKHT, V. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZSM-5/ZnO nanocomposite modified by Ag nanoparticles for methyl orange degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 388, 112064, 2020.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A.Z.; IBRAHIM, M.H.; TAN, K.B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its derivatives

as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 113, p. 115-130, 2014.

VASCONCELLOS, M.A.Z.; HINRICHS, R. Microanálise em baixo vácuo por dispersão em energia de raios X característicos. In: _____. *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014. cap.8, p. 116. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/107246>>. Acesso em: 8 out. 2020.

VO, T.S.; VO, T.T.B.C.; SUK, J.W.; KIM, K. Recycling performance of graphene oxide-chitosan hybrid hydrogels for removal of cationic and anionic dyes. *Nano Convergence*. v. 7, 2020, DOI: 10.1186/s40580-019-0215-0.

VU, X. H.; PHUOC, L. H.; DIEN, N. D.; PHAM, T. T. H.; THANH, L. D. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue (MB) over α -Fe₂O₃ Nanospindles Prepared by a Hydrothermal Route. *Journal of Eletronic Materials*, v. 48, p. 2978-2985, 2019.

WANG, Y.; CAO, J-L.; YU, M-G.; SUN, G.; WANG, X-D.; BALA, H.; ZHANG, Z-Y. Porous α -Fe₂O₃ hollow microspheres: Hydrothermal synthesis and their application in ethanol sensors. *Materials Letters*, v. 100, p. 102-105, 2013.

WANG, Y.; WANG, J.; DENG, R.; XV, S.; LV, X.; ZHOU, J.; LI, S.; CAO, F.; QIN, G. Preparation and photocatalytic property of porous α -Fe₂O₃ nanoflowers. *Materials Research Bulletin*, v.107, p. 94-99, 2018.

WONG, S.; NGADI, N.; INUWA, I.M.; HASSAN, O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. *Journal of Cleaner Production*, v. 175, p. 361-375, 2018.

YANG, K.; DU, Y.; SHEN, J.; LU, X.; LI, Z.; CHEN, Z.; FENG, Y.; DU, M.; ZHU, C. Preparation and Characterization of Mg/Al/Fe Hydrotalcite with Superb Absorption Capacity toward Congo Red. *Journal of Wuhan of Technology-Mater*, v. 34, p. 866-875, 2019.

YANG, T.; HUANG, Z.; LIU, Y.; FANG, M.; OUYANG, X.; HU, M. Controlled synthesis of porous FeCO₃ microspheres and the conversion to α -Fe₂O₃ with unconventional morphology. *Ceramics International*, v. 40, p. 11975-11983, 2014.

YEDURKAR, S.; MAURYA, C.; MAHANWAR, P. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using ixora coccinea leaf extract - A green approach. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, v. 5, p. 1-14, 2016.

YU, S.; WANG, J.; CUI, J. Preparation of a novel chitosan-based magnetic adsorbent CTS@SnO₂@Fe₃O₄ for effective treatment of dye wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, In Press, Corrected Proof, Available online 30 November 2019.

ZANONI, M.V.B.; YAMANAKA, H. Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZARE, M. Facile synthesis of hollow mesoporous MgO nanospheres as ultra-high performance and reusable adsorbent. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, DOI: 10.1080/01932691.2020. 1737103.

ZHANG, L.; HUANG, H. Structural transformation of ZnO nanostructures. *Applied Physics Letters*, v. 90, 2007, DOI:10.1063/1.2431073.

ZHAO, C.; GUO, J.; YU, C.; ZHANG, Z.; SUN, Z.; PIAO, X. Fabrication of CNTs-Ag-TiO₂ ternary structure for enhancing visible light photocatalytic degradation of organic dye pollutant. *Materials Chemistry and Physics*, v. 248, 122873, 2020.

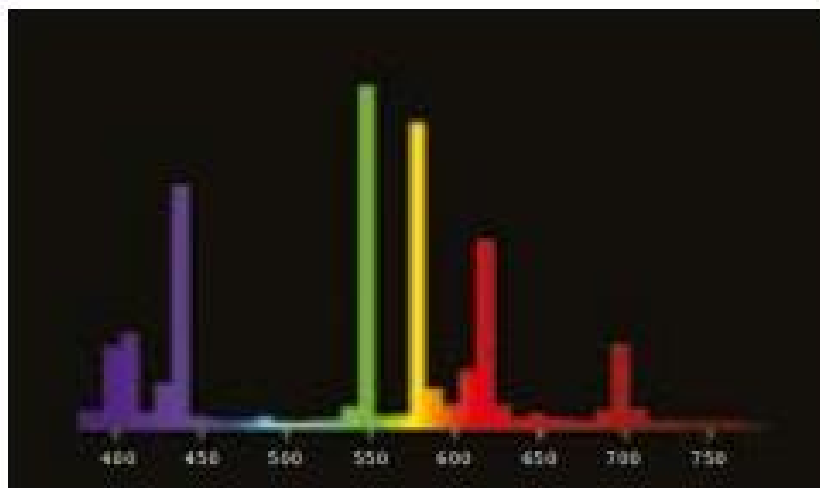
ZHONG, Y.; YANG, Q.; LUO, K.; WU, X.; LI, X.; LIU, Y.; TANG, W.; ZENG, G.; PENG, B. Fe(II)–Al(III) layered double hydroxides prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method for the reduction of bromate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 250-251, p. 345-353, 2013.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v. 21, p. 319-325, 1998.

ZOKAEE, Z.; MAHMOODI, N.M.; RAHIMPOUR, M.R.; SHARIATI, A. Synthesis of visible light activated metal-organic framework coated on titania nanocomposite (MIL-53(Al)@TiO₂) and dye photodegradation. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 307, 122747, 2021.

APÊNDICE A – Espectro da radiação gerada pela lâmpada OSRAM 125 W

Figura 35 – Lâmpada com emissão de radiação na região visível



Fonte: LEDVANCED, 2016.

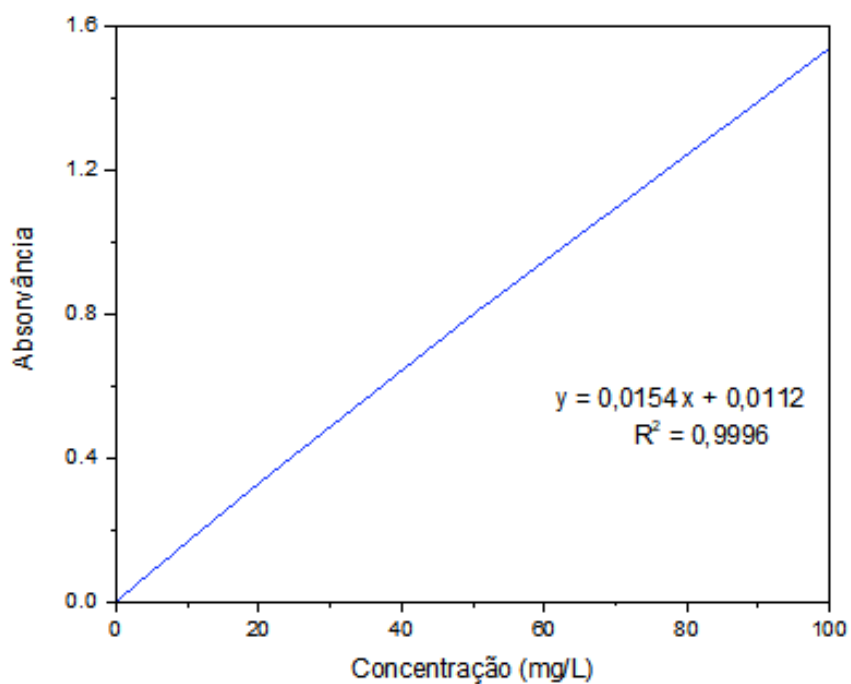
APÊNDICE B – Dados da curva de calibração do corante Amarelo Reactron 4 GL

Tabela 13 – Absorvância (424 nm) em função da concentração do corante

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorvância
0,0	0,000
3,0	0,052
5,0	0,085
7,0	0,117
10,0	0,168
20,0	0,330
50,0	0,798
100,0	1,537

Fonte: A autora, 2021.

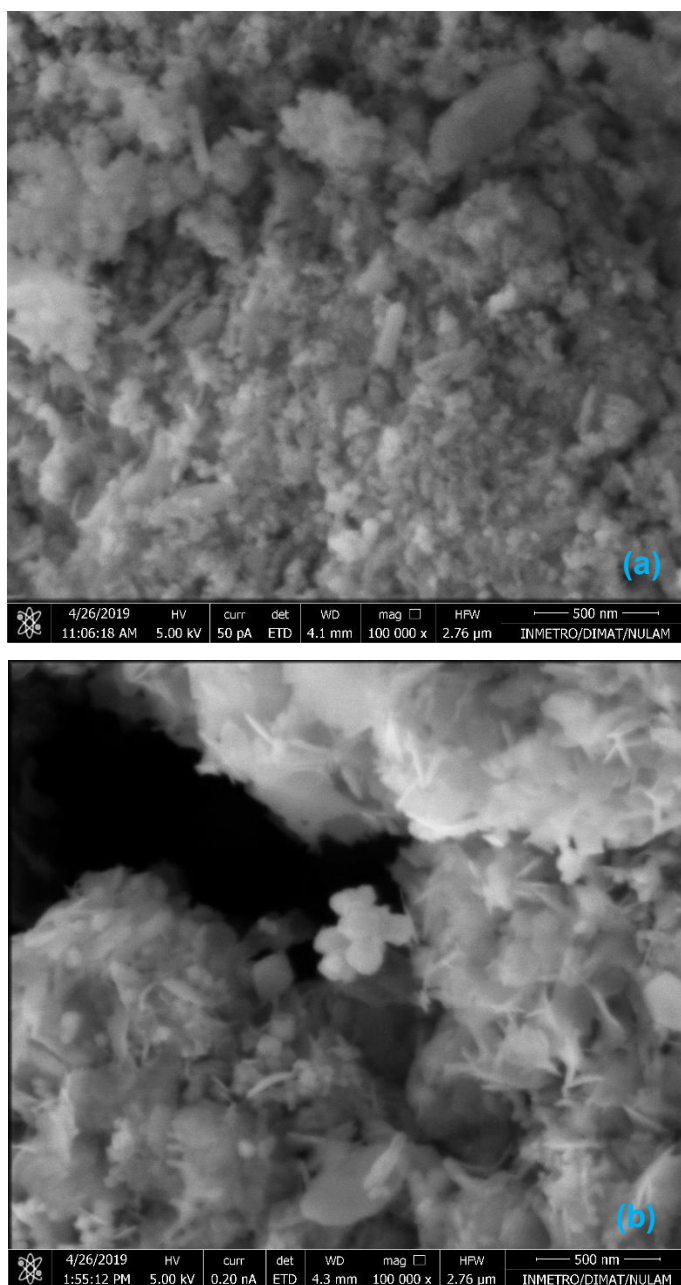
Figura 36 – Curva de calibração do corante Amarelo Reactron 4 GL



Fonte: A autora, 2021.

APÊNDICE C – Detalhamento de imagens a partir da técnica de MEV

Figura 37 – Micrografias, em ampliação máxima (100.000 x), dos catalisadores $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP) e $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP)

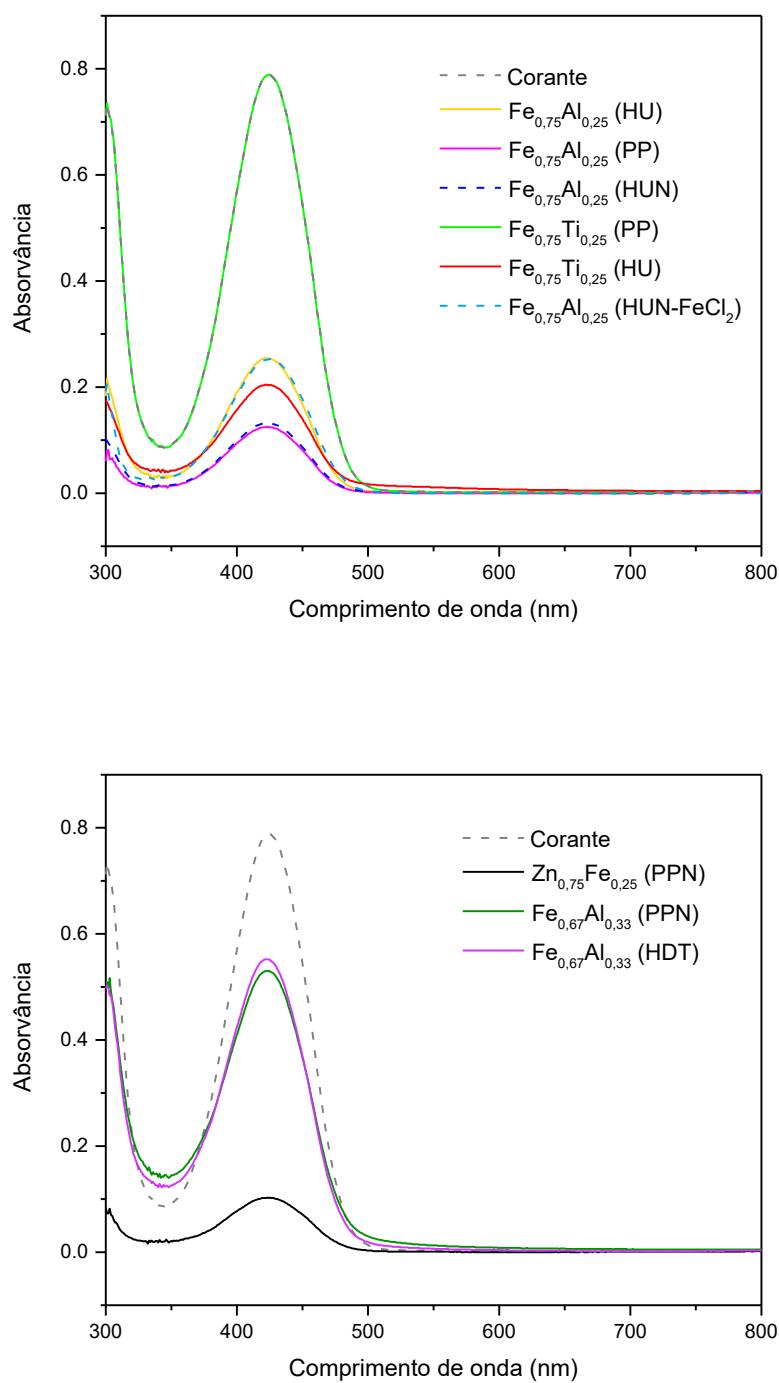


Legenda: (a) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ (PP); (b) – $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}$ (PP).

Fonte: A autora, 2020.

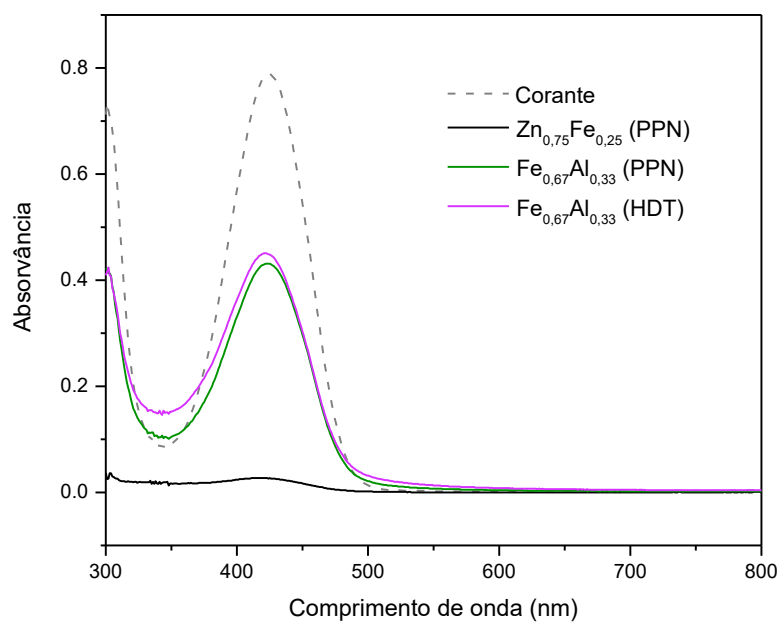
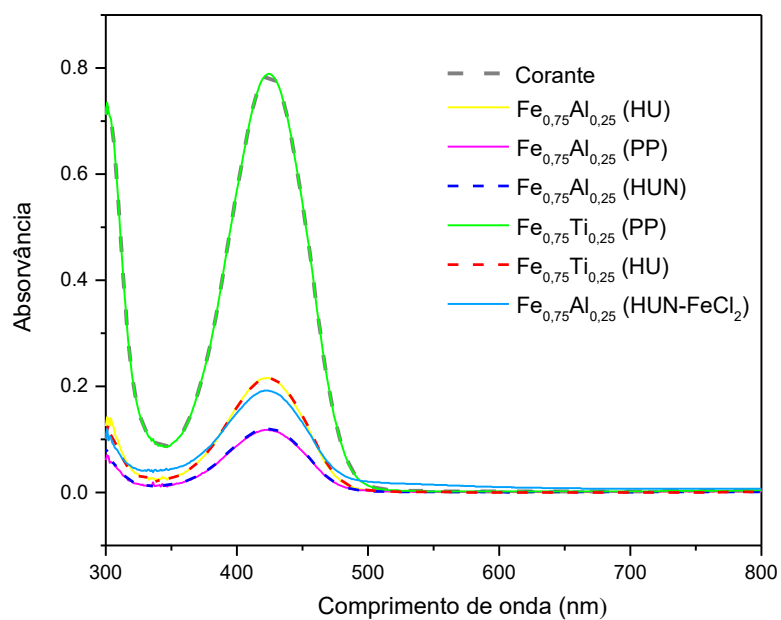
APÊNDICE D – Perfis espectrofotométricos do corante Amarelo Reactron 4 GL

Figura 38 – Teste de adsorção



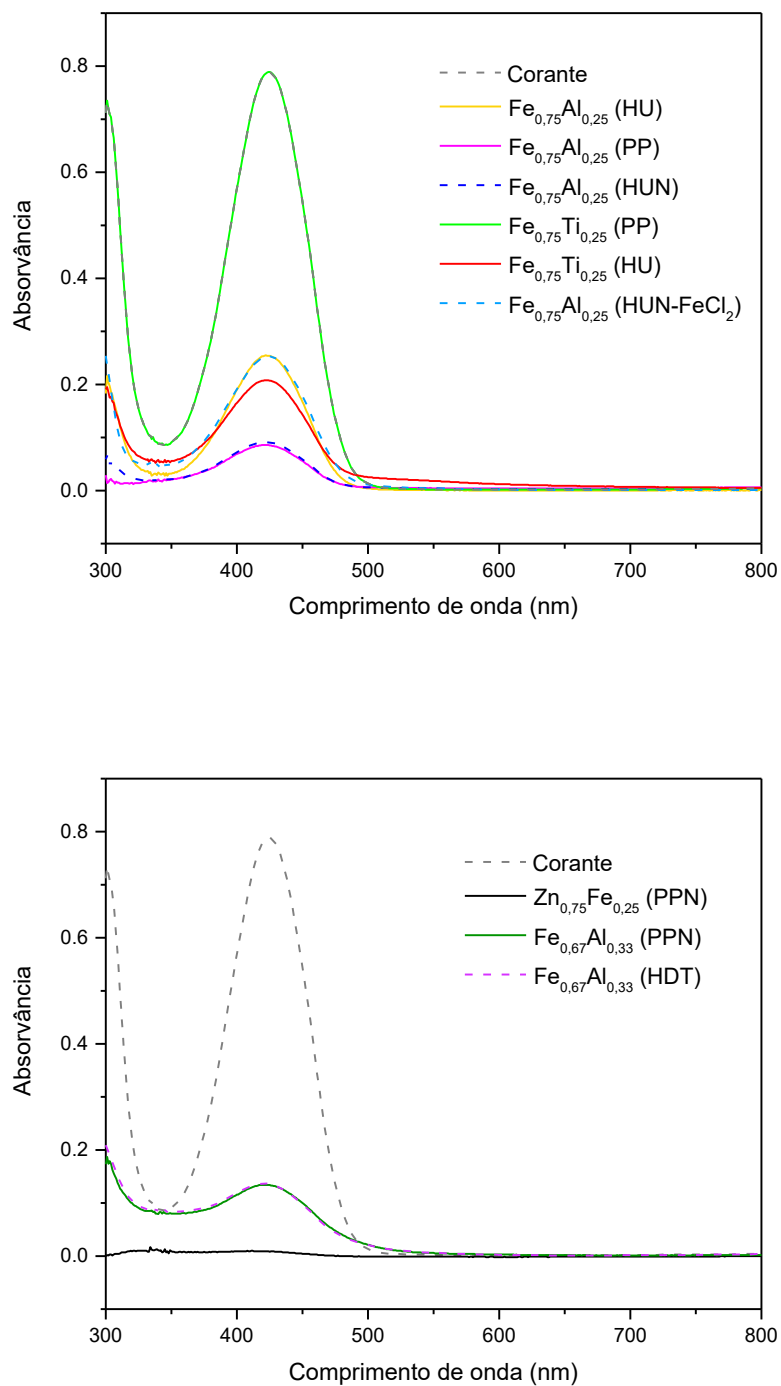
Fonte: A autora, 2022.

Figura 39 – Teste fotocatalítico - radiação visível



Fonte: A autora, 2022.

Figura 40 – Teste fotocatalítico - radiação ultravioleta



Fonte: A autora, 2022.