

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Jandira Leichtweis

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO
SnFe₂O₄/POLIPIRROL PARA UTILIZAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO
CORANTE TARTRAZINA VIA PROCESSO FOTO-FENTON

Santa Maria, RS

2019

Jandira Leichtweis

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO SnFe₂O₄/POLIPIRROL PARA
UTILIZAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA VIA PROCESSO
FOTO-FENTON**

Dissertação apresentada para o Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Co-orientadora: Dra. Siara Silvestri

Santa Maria, RS

2019

Leichtweis, Jandira
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO
SnFe₂O₄/POLIPIRROL PARA UTILIZAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO
CORANTE TARTRAZINA VIA PROCESSO FOTO-FENTON / Jandira
Leichtweis.- 2019.
74 p.; 30 cm

Orientador: Edson Luiz Foletto
Coorientadora: Siara Silvestri
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2019

1. Corante Tartrazina 2. Processo foto-Fenton 3.
Recombinação 4. Compósitos I. Foletto, Edson Luiz II.
Silvestri, Siara III. Título.

Jandira Leichtweis

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO SnFe₂O₄/POLIPIRROL PARA UTILIZAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA VIA PROCESSO FOTO-FENTON

Dissertação apresentada para o Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

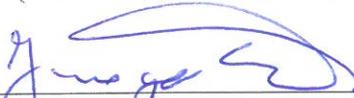
Aprovado em 22 de julho de 2019:



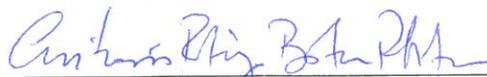
Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)
(Orientador)



Siara Silvestri, Dra. (UFSM)
(Presidente/Co-orientadora)



Jivago Schumacher de Oliveira, Dr. (UFSM)



Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden, Dr. (UFN)

Santa Maria, RS

2019

A minha mãe pelo amor incondicional, apoio e investimento na busca de meus sonhos. Aos meus amigos e namorado por todo apoio nas horas difíceis, incentivo e ajuda nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida, saúde, força e persistência para superar as dificuldades encontradas durante a pós-graduação.

A minha mãe Nair Lentz Leichtweis por todo o apoio, incentivo e incansável auxílio sob todas as formas e em todos os momentos.

Ao meu namorado Jonas Simon Dugatto pelo amor, compreensão e principalmente pelo incentivo e apoio.

Ao Prof. Edson Luiz Foletto pela orientação e ensinamento.

A Dra. Siara Silvestri pela excelente co-orientação, atenção, incentivo, ensinamento, confiança e disponibilidade para a realização deste trabalho.

A todos os professores da pós-graduação em Engenharia Química pela formação profissional, pessoal e apoio durante o mestrado.

Às colegas e amigas Ana Carolina Piazzzi, Mayara Copello Veiga e Yasmin Vieira, pela amizade formada durante o mestrado.

À Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), seu corpo docente, direção e administração pela oportunidade de cursar uma pós-graduação tão conceituada em todo o País.

À equipe técnica do laboratório do Departamento de Engenharia Química (DEQ-UFSM), pelo apoio prestado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento dessa pesquisa.

A todos que de alguma forma colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO SnFe₂O₄/POLIPIRROL PARA UTILIZAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA VIA PROCESSO FOTO-FENTON

AUTORA: Jandira Leichtweis
ORIENTADOR: Edson Luiz Foletto
CO-ORIENTADORA: Siara Silvestri

Uma das grandes preocupações com o meio ambiente e com a vida aquática está relacionada a descarga de efluentes contendo corantes sintéticos. Dentre os corantes sintéticos mais utilizados pode-se destacar a tartrazina, um corante azo, amarelo limão, utilizado nas indústrias de corantes alimentícios, cosméticos e têxteis. Essas águas residuais podem conter elevada coloração, moderado teor orgânico, grandes quantidades de substâncias tóxicas, não biodegradáveis e altamente resistentes no meio ambiente, sendo difíceis de degradar pelos métodos convencionais, impossibilitando atingir os padrões de lançamento em corpos hídricos. Como alternativa de tratamento desses resíduos líquidos, surgem os processos de oxidação avançada, destacando-se o processo foto-Fenton, que é a combinação de um poderoso agente oxidante (como o H₂O₂), um fotocatalisador a base de ferro (por exemplo as ferritas) e radiação UV-Vis. Entretanto, estudos relatam que um problema apresentado pelos óxidos semicondutores, quando empregados puros como fotocatalisadores, está relacionado às altas taxas de recombinação que ocorrem entre os pares elétrons/lacuna, formados após a ativação. Assim, a utilização de fotocatalisadores suportados é uma técnica aplicada para melhorar o desempenho fotocatalítico de um semicondutor e contornar esse problema. No presente estudo, a SnFe₂O₄ foi sintetizada e em seguida um compósito inédito foi formado, suportando diferentes massas de SnFe₂O₄ no polipirrol (um polímero condutor). Testes preliminares indicaram uma maior redução da cor da solução de corante tartrazina utilizando o compósito contendo 10% de SnFe₂O₄, quando comparado a SnFe₂O₄ pura e em porcentagens de 5 e 15%. As caracterizações das amostras demonstraram que a SnFe₂O₄ pode estar no interior dos poros do polipirrol, sugerindo a formação do compósito. Os principais parâmetros operacionais da reação tais como pH da solução e dosagem de H₂O₂ foram avaliados utilizando um fotoreator de escala laboratorial exposto em irradiação UV-Vis artificial. A redução da cor foi escolhida como variável resposta. pH 3 e dosagem de 34 µL de H₂O₂ demonstraram maior eficiência, removendo 98% da cor em 60 minutos. Isto pode estar atrelado à formação de reagentes de Fenton em condição ácida (geração de radicais •OH) e ao fato de que concentrações muito elevadas ou muito baixas de H₂O₂ não favorecem o processo. O reciclo do material demonstrou que ele é estável, apresentando elevadas eficiências após oito reutilizações. O processo foto-Fenton com luz artificial foi comparado com o solar, demonstrando eficiência de remoção de cor em ambos os processos. Uma captura dos principais radicais foi realizada, evidenciando que os radicais [•]O₂⁻ e •OH atuam no processo foto-Fenton. Após a análise de cromatografia foi possível verificar a degradação da molécula em fragmentos de menor massa. Por fim, foi sugerido um mecanismo com base nos resultados obtidos. De acordo com todas as caracterizações e testes de atividade catalítica, esse compósito tem atividade promissora frente a degradação de poluentes aquosos.

Palavras-chave: Corante Tartrazina. Processo foto-Fenton. Recombinação. Compósitos.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE SnFe₂O₄/POLYPYRROLE COMPOSITE FOR USE IN THE TARTRAZINE DYE DEGRADATION BY PHOTO-FENTON PROCESS

AUTHOR: Jandira Leichtweis
ADVISOR: Edson Luiz Foletto
CO-ADVISOR: Siara Silvestri

One of the major concerns with the environment and aquatic life is related to the discharge of effluents containing synthetic dyes. Among the most used synthetic dyes is tartrazine, a lemon yellow azo dye, used in the food coloring, cosmetics and textile industries. These wastewater can contain high coloration, moderate organic content, large amounts of toxic, not biodegradable and highly resistant in the environment, being difficult to degrade by conventional methods, making it impossible to reach the standards of release in river systems. As an alternative to the treatment of these liquid wastes, the advanced oxidative processes, notably the photo-Fenton process, which is the combination of a powerful oxidizing agent (such as H₂O₂), an iron-based photocatalyst (example ferrite) and UV-Vis radiation. However, studies report that a problem presented by semiconductor oxides, when employed pure as photocatalysts, is related to the high recombination rates that occur between the electron/hole pairs formed after activation. Thus, the use of supported photocatalysts is a technique applied to improve the photocatalytic performance of a semiconductor and to overcome this problem. In the present study, SnFe₂O₄ was synthesized and then an unprecedented composite was formed, supporting different masses of SnFe₂O₄ in polypyrrole (conductive polymer). Preliminary tests indicated a greater color reduction of tartrazine dye solution using the composite containing 10% of SnFe₂O₄ when compared to pure SnFe₂O₄ and in percentages of 5 and 15%. The characterization of the samples demonstrated that the SnFe₂O₄ can be inside the pores of the polypyrrole, suggesting the formation of the composite. The main operational parameters of the reaction such as pH and H₂O₂ concentration were evaluated using a laboratory-scale photoreactor exposed in artificial UV-Vis irradiation. Color reduction was chosen as the response variable. pH 3 and 34 μL H₂O₂ concentration demonstrated higher efficiency, removing 98% of the color in 60 minutes. This may be linked to the formation of Fenton reagents under acid conditions (generation of •OH radicals) and to the fact that very high or very low concentrations of H₂O₂ do not favor the process. The recycle of the material showed that it is stable, presenting high efficiencies after eight reuses. The photo-Fenton process with artificial light was compared with the solar, demonstrating color removal efficiency in both processes. A capture of the main radicals was performed, evidencing that the radicals •O₂⁻ and •OH act in the photo-Fenton process. After the chromatography analysis it was possible to verify the degradation of the molecule in fragments of lower mass. Finally, a mechanism was suggested based on the results obtained. Based on all characterizations and tests of catalytic activity, this composite has promising activity against the degradation of aqueous pollutants.

Keywords: Tartrazine dye. Photo-Fenton process. Recombination. Composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de tingimento de tecidos na indústria têxtil	19
Figura 2 – Estrutura molecular da tartrazina	21
Figura 3 – Esquema do sistema fotocatalítico	32
Figura 4 – Redução da cor da solução de corante tartrazina por SFO, SFO-5-PPy, SFO-10-PPy e SFO-15-PPy	36
Figura 5 – Difractogramas das amostras SFO, PPy e SFO-10-PPy	37
Figura 6 – (a) Isotermas de adsorção-dessorção e (b) diâmetro e volume dos poros.....	38
Figura 7 – Espectros FT-IR de SFO-10-PPy, SFO e PPy	40
Figura 8 – Espectros de absorvância de SFO-10-PPy e SFO	41
Figura 9 – Micrografias de varredura de (a) PPy, (b) SFO, (c) SFO-10-PPy	42
Figura 10 – Micrografias de transmissão de PPy, SFO, SFO-10-PPy	43
Figura 11 – (a) Micrografias do SFO-10-PPy e correspondentes mapas elementares de (b) C, (c) N, (d) O, (e) Sn e (f) Fe.....	43
Figura 12 – Micrografias de topografia para (a) PPy e (b) compósito SFO-10-PPy, (c) linhas de varredura obtidas no centro das micrografias topográficas, (d) histogramas correspondentes	44
Figura 13 – Espectros de H^1 NMR de (a) PPy e (b) SFO-10-PPy em DMSO- d_6	45
Figura 14 – Diagrama de Pareto	48
Figura 15 – Valores previstos em função dos valores observados	48
Figura 16 – Superfície de resposta	49
Figura 17 – Perfil da redução da cor da solução de corante tartrazina, mantendo fixa a dosagem de H_2O_2 (34 μ L) e variando o pH da solução em 2, 3 e 4	50
Figura 18 – Perfil da redução da cor da solução de corante tartrazina, mantendo fixo pH 3 e variando a dosagem de H_2O_2 (17, 34 e 51 μ L).....	52
Figura 19 – Redução da cor da solução de corante tartrazina ao longo do PFF.....	53
Figura 20 – Teste de reciclo do compósito SFO-10-PPy	54
Figura 21 – Comparação da redução da cor através do PFF UV-Vis e solar	54
Figura 22 – Cinética da reação com diferentes capturadores de radicais	55
Figura 23 – Cromatogramas do corante tartrazina com diferentes tempos de reação.....	56
Figura 24 – Mecanismo proposto	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicação de PFF para tratamento de diferentes águas residuais.....	25
Tabela 2 – Níveis dos POR estudados.....	34
Tabela 3 – DCCR 2 ² com triplicatas no ponto central e quatro experimentos axiais.....	34
Tabela 4 – Área de superfície BET, volume do poro e diâmetro médio dos poros.....	40
Tabela 5 – Variáveis operacionais e resultados obtidos para os experimentos do PFF, considerando a redução da cor (%) da solução de corante tartrazina.....	46
Tabela 6 – Resultados da análise de variância (ANOVA) dos modelos previstos para a remoção da cor (%) pelo PFF, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).....	47
Tabela 7 – Estimativas de efeitos para a redução da cor da solução de corante tartrazina	47
Tabela 8 – Fragmentos e respectivas massas	57

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Reação entre radicais hidroxilas e compostos orgânicos.....	22
Equação 2 – Mecanismo de formação do radical hidroxila via PF.....	23
Equação 3 – Mecanismo de formação do radical hidroxila via PPF.....	24
Equação 4 – Reação para a preparação de SFO.....	30
Equação 5 – Equação de Debye-Scherrer.....	30
Equação 6 – Relação de Tauc.....	31
Equação 7 – Modelo empírico polinomial de segunda ordem.....	35
Equação 8 – Modelo polinomial de 2 ^a ordem para a redução da Cor.....	49
Equação 9 a 10– Geração de radicais hidroperoxil (HO ₂ •)	51
Equação 11 a 14 – Mecanismo proposto.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>Atomic Force Microscopy</i>	AFM
Água	H ₂ O
Banda de Condução	BC
Banda de Valência	BV
Brunauer-Emmett-Teller	BET
Delineamento Composto Central Rotacional	DCCR
Dióxido de carbono	CO ₂
Espectrômetro de raios-X por dispersão de energia	EDS
Elétron/lacuna	e ⁻ /h ⁺
Ferrita de estanho	SnFe ₂ O ₄
<i>Fourier Transform Infrared</i>	FT-IR
Lacuna	h ⁺
Metodologia de Superfície de Resposta	MSR
<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>	NMR
Oxigênio	O ₂
Ozônio	O ₃
Parâmetros Operacionais do Reator	POR
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂
Polipirrol	PPy
Processo Fenton	PF
Processo foto-Fenton	PFF
Processos Oxidativos Avançados	POAs
Radicais hidroxila	•OH
Radical hidroperoxila	HO ₂ •
<i>Scanning Electron Microscopy</i>	SEM
SnFe ₂ O ₄	SFO
Superóxido	•O ₂ ⁻
<i>Transmission Electron Microscopy</i>	TEM
<i>X-ray Diffraction</i>	XRD

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 ÁGUAS RESIDUAIS E INDÚSTRIAS TÊXTEIS	18
3.2 CORANTES	19
3.2.1 Corante Tartrazina	20
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	22
3.3.1 Fenton	23
3.3.2 foto-Fenton	24
3.4 FERRITA DE ESTANHO	25
3.5 COMPÓSITOS	26
3.6 POLÍMEROS CONDUTORES COM DESTAQUE AO PPy	27
4 METODOLOGIA.....	29
4.1 MATERIAIS	29
4.2 SÍNTESE DA SFO	29
4.3 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO SFO-n-PPy	30
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	30
4.5 FOTORREATOR	32
4.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
4.6.1 Ponto ótimo	33
4.7 METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 TESTES PRELIMINARES	36
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	37

5.2.1 Difração de Raios-X.....	37
5.2.2 Isotermas de adsorção-dessorção de N₂.....	38
5.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	40
5.2.4 Espectros de refletância difusa UV-Vis	41
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura/Transmissão	42
5.2.6 Microscopia de Força Atômica.....	44
5.2.7 Ressonância Magnética Nuclear.....	45
5.3 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL	46
5.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	49
5.4.1 Efeito do pH	50
5.4.2 Efeito da dosagem de H₂O₂.....	51
5.5 EFICIÊNCIA DO RECICLO DO FOTOCATALISADOR SFO-10-PPY	53
5.6 COMPARAÇÃO ENTRE O PFF UV-Vis E SOLAR	54
5.7 MECANISMO PROPOSTO	55
6 CONCLUSÕES.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1 INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações com o meio ambiente e com a vida aquática está relacionada a descarga de efluentes com corantes sintéticos. Essas águas residuais, que normalmente são geradas em grandes volumes, causam desequilíbrio nos ecossistemas devido às suas complexas estruturas moleculares, elevada toxicidade, absorção e reflexão da luz do sol, interferindo no crescimento de espécies aquáticas, inibindo a fotossíntese (RECK et al., 2018; ALBADARIN et al., 2017; HEIBATI et al., 2015).

Dentre os corantes sintéticos mais utilizados pode-se destacar a tartrazina, um corante azo, amarelo limão, utilizado nas indústrias de corantes alimentícios, cosméticos e têxteis (TEKIN; ERSÖZ; ATALAY, 2018; THIAM et al., 2014). Estudos relatam que a tartrazina causa reações alérgicas e de intolerância, particularmente entre pacientes asmáticos e aqueles com intolerância à aspirina (NAAMA et al., 2016; OANCEA; MELTZER, 2013; PESTANA; MOREIRA; OLEJ, 2010). Além disso, esse corante pode causar inflamação da pele, dores de cabeça, problemas de concentração, depressão e insônia (GOSCIANSKA; MARCINIAK; PIETRZAK, 2015).

Águas residuais podem conter elevada coloração, moderado teor orgânico, grandes quantidades de substâncias tóxicas, perigosas, não biodegradáveis e altamente resistentes no meio ambiente, sendo difíceis de degradar pelos métodos convencionais (ZHANG et al., 2018; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018; SOARES et al., 2017; CHEKIR et al., 2017). Com o intuito de minimizar os impactos adversos do descarte de águas residuais contendo tartrazina em corpos hídricos, várias pesquisas utilizando diferentes técnicas, vem sendo desenvolvidas para o este tratamento, dentre essas destacam-se: adsorção (SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018; SAHNOUN et al., 2018; BANERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017), fotocatalise (AOUDJIT et al., 2018), eletro-Fenton heterogêneo (ZHANG et al., 2018), foto-Fenton (TEKIN; ERSÖZ; ATALAY, 2018; PALAS; ERSÖZ; ATALAY, 2017; OANCEA; MELTZER, 2013), e eletrocoagulação (THIAM et al., 2014; MODIRSHAHLA; BEHNAJADY; KOOSHAIAN, 2007).

Nos últimos anos, os processos de oxidação avançada (POAs) têm sido descritos como procedimentos eficientes para obter altos rendimentos de oxidação de diversos tipos de compostos. Estes apresentam elevada eficiência na degradação, mineralização e aumento da fração de biodegradabilidade dos poluentes recalcitrantes (KUMAR et al., 2018; LI et al., 2017b; CHEKIR et al., 2017; GILPAVAS et al., 2015). Sendo também investigados na descontaminação de lixiviados de aterro sanitário (XU et al., 2018; SRUTHI et al., 2018), águas

residuais de vinícolas (DÍEZ et al., 2017; MOREIRA et al., 2015) e águas residuais de curtumes (SIVAGAMI; SAKTHIVEL; NAMBI, 2018; CRUZ-RIZO et al., 2017).

Um grande destaque dos POAs é o processo foto-Fenton (PFF) convencional, que é baseado na geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) pela combinação simultânea de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), íons de Fe^{2+} , pH em torno de 2,8 e fonte de irradiação UV-Vis (POSSETTO et al., 2018; KATSUMATA et al., 2004; CHEN et al., 2001). Dentre os óxidos semicondutores mais utilizados, as ferritas estão sendo amplamente investigadas para a foto decomposição de poluentes orgânicos e tóxicos em águas residuais (JIA et al., 2017; XU et al., 2012). Dentre as ferritas, destaca-se a SnFe_2O_4 (SFO), como potencial fotocatalisador devido ao seu estreito *band gap*, natureza não tóxica e abundância de elementos de Sn e Fe no planeta Terra (JIA; RHEE; LIU, 2017).

Entretanto, estudos relatam que um problema apresentado pelos óxidos semicondutores, quando empregados puros como fotocatalisadores, está relacionado às altas taxas de recombinação que ocorrem entre os pares elétrons/lacuna (e^-/h^+) formados após a ativação (BORA; MEWADA, 2017). Essa recombinação libera calor e faz com que haja uma diminuição no rendimento quântico do fotocatalisador, restringindo a eficiência fotocatalítica e dificultando a aplicação prática (XIA et al., 2017). Assim, a utilização de fotocatalisadores suportados pela combinação de dois semicondutores ou um semicondutor e um condutor é uma técnica aplicada para melhorar o desempenho fotocatalítico de um semicondutor e contornar esse problema (RAY; DHAKAL; LEE, 2018). Além disso, suportar o catalisador faz com que haja a redução do *band gap* (energia mínima para ativar o fotocatalisador), aumenta a área de superfície e melhora a sua remoção do efluente após o processo (CHANG et al., 2018; RAI et al., 2015). Vários estudos investigam o suporte de catalisadores, como $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ para degradação do corante verde malaquita (LUO; KANG, 2018), AgBr-BaMoO_4 na degradação do fármaco sulfametoxazol (RAY; DHAKAL; LEE, 2018), $\text{NaBiO}_3/\text{BiO}_{2-x}$ degradação do laranja de metila e fenol (LI et al., 2019), $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ na degradação do corante amido preto 10B (CUI et al., 2018), $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SnFe}_2\text{O}_4$ para degradação da clorotetraciclina (JIA; RHEE; LIU, 2017).

Polímeros condutores como o polipirrol (PPy) mostram propriedades notáveis de transporte de carga, servindo como um eficaz doador de elétrons e com alta estabilidade térmica e fotoquímica, sendo que a integração de PPy com um semicondutor pode melhorar a atividade fotocatalítica (RIAZ; ASHRAF; KASHYAP, 2015). Além disso, o PPy evita a recombinação, ou seja, que o elétron da banda de condução retorne para a banda de valência (ZHANG et al., 2012). Ademais, o PPy pode reduzir o *band gap* do material combinado (PPy + óxido fotocatalisador), fazendo com que os elétrons migrem mais rapidamente para a banda de

condução e absorva uma elevada quantidade de fótons na luz visível (GAO et al., 2017). Atualmente o PPy vem sendo usado para formação de compósitos como: Ag/PPy (JIA et al., 2018), PPy/g-C₃N₄ (HAN et al., 2018), PPy/ZnIn₂S₄ (GAO et al., 2017), PPy/TiO₂ (GAO et al., 2016), α -Fe₂O₃/PPy (HARRAZ et al., 2015) e PPy-ZnO (SILVESTRI et al., 2019).

No presente estudo, a SFO foi sintetizada pelo clássico método da precipitação, e em seguida um novo e promissor compósito foi formado, suportando diferentes massas de SFO no PPy. Os resultados das amostras foram estudados por *X-ray Diffraction* (XRD), isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K, *Fourier Transform Infrared* (FT-IR), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Transmission Electron Microscopy* (TEM), UV-Vis, *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) e *Atomic Force Microscopy* (AFM). O compósito SFO-n-PPy (em que n é a % de massa de SFO) foi utilizado como fotocatalisador do PPF e a atividade fotocatalítica na redução da cor da solução do corante tartrazina sob luz visível foi averiguada. Foi aplicada uma metodologia de superfície de resposta (MSR) em que os parâmetros operacionais do reator (POR), dosagem de H₂O₂ e pH da solução (variáveis independentes) foram investigados. A redução da cor da solução (%) foi medida como variável dependente nos testes experimentais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Sintetizar e caracterizar o compósito SFO-n-PPy a fim de avaliar sua eficiência no PFF visando a decomposição do poluente orgânico tartrazina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a SFO;
- Suportar a SFO no PPy com massas de 5, 10 e 15% de SFO;
- Realizar testes preliminares para obter a melhor proporção de SFO-n-PPy;
- Comparar o PFF catalisado por SFO-n-PPy com o PFF utilizando somente a SFO;
- Realizar caracterizações físico-químicas e morfológicas do compósito SFO-n-PPy que obteve o melhor desempenho;
- Investigar a influência do pH, H₂O₂ e tempo na redução da cor da solução;
- Avaliar a estabilidade química e física através de testes de reciclo do compósito SFO-n-PPy na redução da cor;
- Comparar o PFF sob luz UV-Vis com o PFF sob luz solar;
- Identificar os radicais gerados pelo PFF, responsáveis pela redução da cor da solução do corante tartrazina;
- Verificar os subprodutos da reação via PFF;
- Propor o mecanismo do PFF para a degradação da tartrazina.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo, serão discutidas as questões que envolvem a geração de águas residuais contendo corantes, e os problemas que estas podem causar caso sejam despejadas no meio ambiente sem nenhum tipo de tratamento. Em seguida, serão abordadas as diferentes formas de seu tratamento com ênfase no PFF catalisado por compósitos.

3.1 ÁGUAS RESIDUAIS E INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Globalmente, a indústria têxtil desempenha um papel importante no desenvolvimento econômico, social e cultural das nações. A taxa de crescimento anual total do mercado foi de 4,4% entre os anos de 2011 e 2015. A região Ásia-Pacífico contribuiu cerca de 54,6% do valor de mercado da indústria têxtil mundial e a Europa representou mais 20,6% do mercado. A taxa de crescimento anual do mercado entre os anos de 2015 e 2020 deverá ser de 4,8% (SIVARAM; GOPAL; BARIK, 2019).

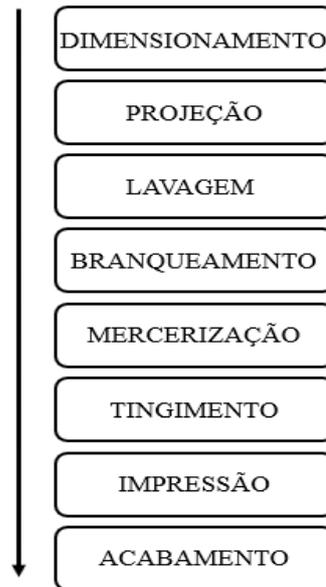
O Brasil ocupa relevante posição neste cenário, contando com mais de 33 mil empresas em todo território nacional, empregando diretamente cerca de 1,5 milhões de pessoas, sendo o quarto maior parque industrial do mundo e o maior do ocidente. A indústria têxtil está presente nos 27 estados do país sendo que a região Sudeste se distingue não apenas por ser a principal produtora de têxteis no país, bem como por concentrar o maior número de pessoal ocupado, 49,4%. Dentre os estados, destaca-se São Paulo, que conta com 27,7% da mão de obra empregada nos diferentes elos da cadeia de produção, seguido por Santa Catarina (15,5%), Minas Gerais (13,5%) Paraná (8,3%), Rio de Janeiro (6,5%), Goiás (5,1%) e Rio Grande do Sul (4,9%) (CNI, 2017).

As águas residuais apresentam uma grande variedade de compostos químicos, tais como poluentes orgânicos, agentes de eutrofização (nitratos, fosfatos), cátions metálicos e outros (SHAHIDI; ROY; AZZOUZ, 2015). Um elevado número de águas residuais coloridas contendo corantes são liberados das indústrias têxteis, de alimentos, de couro e tingimento (RAMAN; KANMANI, 2016). A indústria têxtil utiliza grandes quantidades de água nos seus processos e é, assim, um dos maiores produtores de resíduos líquidos industriais (NÚÑEZ et al., 2019). As águas residuais produzidas pela indústria têxtil são caracterizadas por um alto conteúdo de poluentes orgânicos (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Na Figura 1 é possível verificar as etapas de uma indústria têxtil. Dentre as diversas fases de produção de tecidos, a etapa de tingimento é a que agrega o maior número de

substâncias químicas às águas residuais. O final do processo de tingimento envolve a realização de banhos de lavagem, que possibilitam a retirada do corante não fixado às fibras e resultam na geração de efluentes de natureza complexa, contendo diversas substâncias tais como corantes, íons metálicos e surfactantes, dentre outras (HOLKAR et al., 2016).

Figura 1 – Processo de tingimento de tecidos na indústria têxtil



Fonte: (SAHU; SINGH, 2019).

Efluentes têxteis não-tratados, caso sejam lançados em corpos d'água superficiais, podem acarretar o rápido esgotamento do oxigênio dissolvido e impedir a penetração da luz solar, provocando mudanças nos ciclos biológicos, prejudicando os processos de fotossíntese e resultando na deterioração da qualidade da água, diminuição da solubilidade de gases e, por fim, causando efeitos tóxicos agudos à flora e fauna (KHELIFI; AYARI, 2019; LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

3.2 CORANTES

O uso de corante natural para tingimento têxtil, vem sendo praticado desde os últimos 5000 anos. Os corantes sintéticos foram desenvolvidos no século XIX, o que suprimiu o uso de corantes naturais. Os corantes sintéticos são produzidos em grande escala e podem ser utilizados em várias indústrias, como tecidos, couro, papel, alimentos, cosméticos, pesquisa agrícola, produtos farmacêuticos, galvanoplastia e destilação. Eles podem ser agrupados em diferentes classes: ácidos, básicos, diretos, dispersos, metálicos, mordentes, pigmentos, reativos,

solventes, sulfurados e tintas, que refletem seu comportamento macroscópico e também suas funcionalidades predominantes (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018).

Atualmente há uma gama de corantes comerciais disponíveis no mercado, e em todo o mundo mais de 7×10^5 toneladas de corante são produzidas anualmente (AJMAL et al., 2014; ATIA; DONIA; AL-AMRANI, 2009). Estima-se que 10 a 15% dos corantes sejam lançados nas águas residuais durante os processos de fabricação e aplicação, tornando-se contaminantes do meio ambiente (BULGARIU et al., 2019).

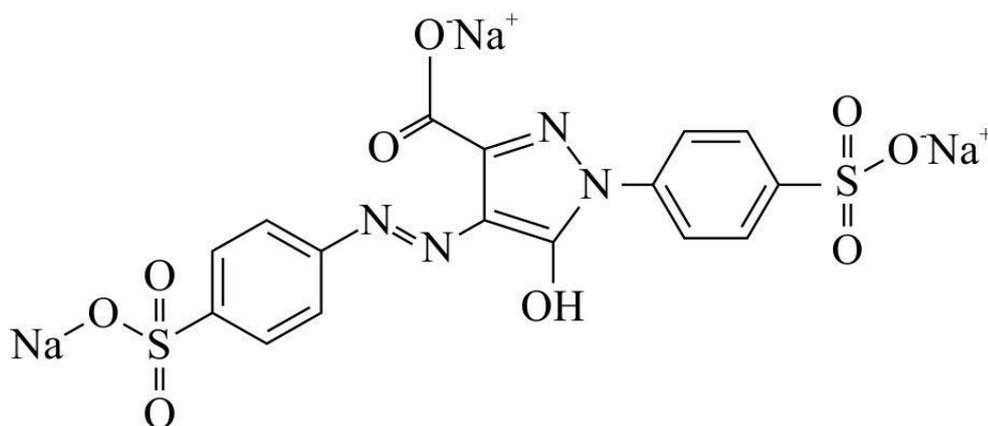
A maioria dos corantes utilizados nas atividades industriais são corantes sintéticos (devido ao seu baixo custo e alta estabilidade química), que possuem anéis aromáticos em sua estrutura química, e por isso, sua degradação no meio ambiente exige longos períodos de tempo (DENIZ; SAYGIDEGER, 2011). Além disso, os corantes sintéticos podem gerar, durante a degradação, produtos tóxicos secundários, prejudiciais ao meio ambiente (EL ASHTOUKHY, 2014). Portanto, a remoção efetiva desses corantes perigosos das águas residuais industriais antes de serem lançados no meio ambiente é um problema sério, cuja resolução, além de ajudar a melhorar a qualidade dos ecossistemas aquáticos, também pode trazer importantes benefícios econômicos (BULGARIU et al., 2019).

Dentre os corantes sintéticos, pode-se destacar os caracterizados pela presença do grupo azo, representando cerca de 60-70% da produção mundial de corantes, constituindo uma importante fonte de poluição ambiental (BI et al., 2018; FERNANDES et al., 2018). A liberação de corantes azóicos no meio ambiente é preocupante devido às suas características tóxicas, mutagênicas, carcinogênicas e de seus produtos de biotransformação. Portanto, a remoção de corantes azo das águas residuais é uma questão ambiental importante (OLADIPO; IFEBAJO; GAZI, 2019; DENIZ; SAYGIDEGER, 2011).

3.2.1 Corante Tartrazina

A tartrazina (conhecida como E102, C.I. 19140, ou FD&C Yellow 5) é um corante azo amarelo limão sintético utilizado como corante alimentício, em cosméticos e na indústria têxtil (OANCEA; MELTZER, 2014). De todos os corantes azo, a tartrazina parece causar as reações mais alérgicas e de intolerância, particularmente entre os pacientes asmáticos e aqueles com intolerância à aspirina, podendo causar ainda, síndrome de hiperatividade em crianças, falhas renais e hepáticas, bem como danos cerebrais. (BAHADORI et al., 2018; TEKIN; ERSÖZ; ATALAY, 2018; OANCEA; MELTZER, 2013). Na Figura 2 é possível observar a fórmula estrutural do corante tartrazina.

Figura 2 – Estrutura molecular da tartrazina



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Devido aos danos causados por esse corante, ele tem sido foco da comunidade científica e a sua ingestão diária foi permitida para um nível de $7,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corporal e o seu destino ambiental deve ser cuidadosamente monitorizado (BASU; SURESH KUMAR, 2016). Existem poucos estudos na literatura sobre a degradação da Tartrazina (OANCEA; MELTZER, 2013). Oancea e Meltzer (2013) estudaram a degradação da tartrazina pelo PFF em meio aquoso; Fragoso e co-autores (2009) investigaram a degradação da tartrazina pela oxidação com H_2O_2 em solução alcalina; Gupta e colaboradores (2011) removeram o corante tartrazina por fotodegradação na superfície do dióxido de titânio; Bahadori e co-autores (2018) investigaram a degradação da tartrazina fotoativada por H_2O_2 ; Palas, Ersöz e Atalay (2017) estudaram a foto oxidação da tartrazina sob irradiação visível.

As tecnologias atuais de tratamento de efluentes industriais contendo corantes incluem principalmente a combinação de processos físico-químicos e biológicos, como filtração, coagulação, sedimentação e lodo ativado. Porém esses processos são limitados principalmente pela natureza não-biodegradável e tóxica do efluente que diminui a eficiência do processo e geram enormes quantidades de resíduos sólidos que requerem adição indesejada de mais passos para os processos de tratamento (DEWIL et al., 2017; HABIBI-YANGJEH; SHEKOFTEH-GOHARI, 2017). Assim, as novas tecnologias tornaram-se cada vez mais significativas durante a última década e os POAs são considerados uma tecnologia eficaz, uma vez que muitos estudos mostram que os azo-corantes tendem a ser facilmente degradados por esses processos (MOSSMANN et al., 2019; TEKIN; ERSÖZ; ATALAY, 2018; ANCHIETA et al., 2015).

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Existem diversos compostos que são altamente resistentes no meio ambiente, e nestes casos torna-se necessário recorrer aos POAs, os quais se baseiam na formação de radicais $\bullet\text{OH}$, que apresentam um potencial de oxidação elevado ($E_0 = 2,8 \text{ V}$) e são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos (ROY; MOHOLKAR, 2019; VERMA; HARITASH, 2019; LÓPEZ et al., 2017). Os radicais $\bullet\text{OH}$ são oriundos de reações que envolvem agentes oxidantes fortes como o ozônio (O_3) e H_2O_2 (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

Os radicais $\bullet\text{OH}$ reagem com uma ampla variedade de classes de compostos orgânicos, produzindo compostos orgânicos mais simples. Por serem espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente, podem provocar a completa mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e sais inorgânicos em tempos relativamente curtos, como pode ser observado na Equação 1 abaixo (DEMIR-DUZ et al., 2019; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; SHAHIDI; ROY; AZZOUZ, 2015).



As principais características dos radicais $\bullet\text{OH}$ são: i) possuem curta duração; ii) sua produção é simples; iii) oxidante poderoso; iv) altamente reativo; e v) pouco seletivo. Por não ser seletivo, o radical $\bullet\text{OH}$ promove a degradação de todos os compostos orgânicos, reagindo de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que oxidantes como o ozônio (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; OTURAN; AARON, 2014).

Estudos utilizando compósitos para catalisar o PFF mostram que além de radicais $\bullet\text{OH}$, podem ainda, ser gerados o radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e a lacuna (h^+). Assim como o radical $\bullet\text{OH}$, o radical $\bullet\text{O}_2^-$ e a h^+ , podem desempenhar um papel crucial no mecanismo de fotodegradação de poluentes (WU; NAN, 2019; ZHANG; ZHU; NAN, 2019; SAMAKCHI; CHAIBAKHSH; MORADI-SHOEILI, 2018).

Como principais vantagens dos POAs podem-se citar: (i) possuem a capacidade de mineralizar o poluente e não somente transferem-no de fase; (ii) são utilizados para degradar compostos refratários; (iii) transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis; (iv) podem ser utilizados com outros processos (pré e pós tratamento); (v) possuem alto poder oxidante, com cinética de reação elevada; (vi) normalmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada; (vii) em alguns casos, consomem menos energia, levando ao

menor custo; (viii) capacidade de tratar águas residuais com cargas orgânicas muito baixas; e (ix) possibilitam tratamento *in situ* (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

Estudos recentes vem utilizando os POAs para tratamento de diferentes águas residuais como: processos de oxidação avançada baseados em UV para remoção eficiente de dietilftalato em água (MANSOURI et al., 2019); avaliação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes de biodiesel (DA SILVA BRITO et al., 2019); utilização de processos de oxidação avançada para tratamento de lixiviado de aterro municipal (CHEN; FENG; DENG, 2019); emprego de processos avançados de oxidação para o tratamento de efluentes de curtume (SIVAGAMI; SAKTHIVEL; NAMBI, 2018); degradação de corante azo por um processo de oxidação avançada conduzido por luz pulsada (MARTÍNEZ-LÓPEZ et al., 2019); utilização de processos de oxidação avançada para remover o corante tartrazina de águas residuais (TEKIN; ERSÖZ; ATALAY, 2018).

3.3.1 Fenton

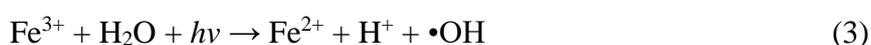
Dentre os POAs, pode-se destacar o processo Fenton (PF), que envolve a mistura de H₂O₂ e sais de ferro. Esse processo foi desenvolvido em 1894 por Henry John Horstman Fenton, um engenheiro químico inglês (SALEH; TAUFIK, 2019; VORONTSOV, 2018; GOLDSTEIN; MEYERSTEIN; CZAPSKI, 1993). Posteriormente, em 1934, o mecanismo de oxidação foi proposto por Haber e Weiss, os quais estabeleceram que na decomposição de H₂O₂, catalisada por sais de ferro, o radical •OH é formado como um intermediário ativo via oxidação do íon ferroso (Fe²⁺) pelo H₂O₂, conforme pode ser observado na Equação 2 (VERMA; HARITASH, 2019; GOLDSTEIN; MEYERSTEIN; CZAPSKI, 1993).



Atualmente esse processo vem sendo bastante utilizado para o tratamento de águas residuais, alguns estudos são relatados a seguir: tratamento de lixiviados de aterros usando PF (WANG et al., 2019c; SRUTHI et al., 2018); O PF para o tratamento de efluentes de curtume (VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018; VILARDI et al., 2018) degradação de corantes orgânicos por um novo reagente heterogêneo de Fenton (FERNANDES et al., 2018; SHI et al., 2018); oxidação do fármaco paracetamol e corantes por Fenton heterogêneo (AUGUSTO et al., 2018).

3.3.2 foto-Fenton

Para promover uma maior eficiência na degradação dos compostos, aplica-se a irradiação na reação, o denominado PFF (VORONTSOV, 2018). O PFF é um dos POAs mais estudados e aparece como uma alternativa atraente para a remoção de contaminantes emergentes (CLARIZIA et al., 2017). Esse processo envolve a irradiação com luz solar ou uma fonte de luz artificial, aumentando assim, a taxa de degradação do contaminante estimulando a redução de Fe^{2+} para Fe^{3+} . Fechando o ciclo catalítico da produção de $\bullet OH$ o sistema, através da irradiação, promove a regeneração das espécies Fe^{2+} , conforme indicado na Equação 3 (YE et al., 2019; MIRZAEI et al., 2017).



Algumas vantagens importantes do emprego do PFF sobre os PF, são: i) a geração adicional de $\bullet OH$ pela decomposição de H_2O_2 ; ii) a rápida geração de íons ferrosos na presença de irradiação e iii) a diminuição na quantidade de formação de lodo de ferro em relação ao processo de Fenton (HURTADO et al., 2019).

O PFF tradicionalmente é um processo homogêneo, gerando uma grande quantidade de lodo e hidróxido férrico (ZHU et al., 2019). Para superar essas desvantagens dos processos convencionais do PFF, muitos estudos se voltaram para o PFF heterogêneo, nos quais são utilizados catalisadores à base de ferro sólido ao invés de sais de ferro solúveis (LAI et al., 2019). Nesse estudo realizou-se o PFF heterogêneo.

A eficiência do PFF está diretamente relacionada ao pH da solução. O pH do meio reacional afeta a oxidação dos compostos orgânicos, tanto inibindo a formação do $\bullet OH$, quanto alterando a forma do fotocatalisador. O pH entre 2,8 e 3,0 tem se mostrado ideal na operação da maioria das aplicações segundo diagramas de especiação (WANG et al., 2019a; GAN; LI, 2013). Outro fator importante, é a dosagem de H_2O_2 adicionado ao processo. Quando este é oxidado em excesso, ocorre uma reação entre H_2O_2 em excesso com os radicais $\bullet OH$, que resulta na produção do radical hidroperoxila ($HO_2\bullet$), que é considerado menos reativo e não contribui para a degradação dos compostos orgânicos (SINGH et al., 2019; YE et al., 2019).

Diversos estudos atuais estão utilizando o PFF para tratamento de águas residuais, alguns são listados na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1– Aplicação de PFF para tratamento de diferentes águas residuais

Referência	Material	Poluente	Condições	Eficiência
WANG et al., 2019b	PVDF@CuFe ₂ O ₄	Corantes orgânicos	pH 3,0 H ₂ O ₂ 400 µL	76,4% a 91,6%
HURTADO et al., 2019	Cu/FePILC	paracetamol	pH 2,7 circumneutral H ₂ O ₂ 145 µL	82% 80%
MOSSMANN et al., 2019	ferro zero valente suportado em polietileno	corante ponceau	pH 3,0 H ₂ O ₂ 2,3 mM	100%
SINGH et al., 2019	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	corantes pesticidas	H ₂ O ₂ 60 mM H ₂ O ₂ 10 mM pH 3,0	90,57% 88,71%
HINOJOSA GUERRA et al., 2019	Fe ₂ (SO ₄) ₃ e o complexante EDDS	amoxicilina paracetamol	pH 6,0 a 8,0 H ₂ O ₂ 2,75 mM a 5,0 mM	90%
COLOMBO et al., 2019	Íons ferrosos	lixiviados de aterros sanitários	pH 2,4 H ₂ O ₂ 3400 mg L ⁻¹	75 a 89%
PALAS; ERSÖZ; ATALAY, 2017	LaCuO ₃	corante tartrazina	pH 3,0 H ₂ O ₂ 8,0 mM	83,9%

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

3.4 FERRITA DE ESTANHO

Dentre os óxidos semicondutores mais utilizados no PFF, as ferritas estão sendo amplamente investigadas para a foto decomposição de poluentes orgânicos e tóxicos em águas residuais (JIA et al., 2017; XU et al., 2012). As ferritas apresentam estrutura do tipo espinélio, com fórmula do tipo MFe₂O₄, onde M representa um cátion metálico – Co, Ni, Zn, Sn, Cu entre outros (JIA; RHEE; LIU, 2017; NASERI et al., 2011).

As ferritas são materiais magnéticos muito atraentes devido às suas diversas aplicações em dispositivos magnéticos e biomédicos (GUPTA; YAKUPHANOGLU, 2011). O MFe₂O₄ é de grande interesse devido à sua aplicação no armazenamento de dados magnéticos, ressonância magnética, catalisadores, sensores de gás, dispositivos optoeletrônicos, resistores e telas de

crystal líquido. Além disso, a dopagem de metais como Ni, Mn, Zn e Co com óxido de ferro proporciona alta reatividade, magnetismo, propriedades catalíticas aprimoradas, estabilidade química e locais de ligação específicos (RAI et al., 2015).

Recentemente, as ferritas como CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , SnFe_2O_4 , entre outras, têm sido amplamente estudadas como fotocatalisadores, devido à sua foto atividade à luz visível (HE et al., 2019; KAMRANIFAR; ALLAHRESANI; NAGHIZADEH, 2019; SU et al., 2018; JIA et al., 2017). A ferrita de estanho (SnFe_2O_4) pode ser considerada uma escolha promissora devido à sua natureza não-tóxica e à abundância de elementos Sn e Fe no planeta Terra (JIA; RHEE; LIU, 2017; RAI et al., 2015). Com uma energia de *band gap* estreita, a SnFe_2O_4 também tem sido relatado como muito eficaz na remoção fotocatalítica de poluentes orgânicos devido à sua alta adsorção de luz visível (JIA; RHEE; LIU, 2017).

A SnFe_2O_4 ou simplesmente SFO, como vem sendo chamada nesse estudo, está sendo investigada por alguns pesquisadores de diversas áreas, dentre os estudos pode-se destacar: síntese de SnFe_2O_4 como um novo material anódico para baterias de íons de lítio (ZHOU et al., 2016); propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de SnFe_2O_4 epitaxiais (GUPTA; GHOSH; KAHOL, 2011); efeito da espessura na estabilidade da troca de resistência unipolar em filmes finos de ferrita de estanho (GONG et al., 2016); propriedades magnéticas de nanoestruturas de ferritas de estanho dopadas com metal de transição (EL MAALAM et al., 2015).

3.5 COMPÓSITOS

Estudos relatam que um problema apresentado pelos óxidos semicondutores, quando empregados puros como fotocatalisadores, está relacionado às altas taxas de recombinação que ocorrem entre os pares e^-/h^+ , formados após a ativação (BORA; MEWADA, 2017; XIA et al., 2017). Essa recombinação libera calor e faz com que haja uma diminuição no rendimento quântico do fotocatalisador, restringindo a eficiência fotocatalítica e dificultando a aplicação prática. Recentemente, a utilização de fotocatalisadores suportados pela combinação de dois semicondutores ou um semicondutor e um condutor é uma técnica que está sendo aplicada para melhorar o desempenho fotocatalítico de um semicondutor e contornar esse problema (RAY; DHAKAL; LEE, 2018). Além disso suportar o catalisador faz com que haja a diminuição do *band gap*, causa o aumento da área de superfície e melhora a sua remoção do efluente após o processo (CHANG et al., 2018; RAI et al., 2015).

Diversos estudos atuais investigam o suporte de catalisadores, como $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ para degradação do corante verde malaquita (LUO; KANG, 2018), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CuS}$ para degradação fotocatalítica do antibiótico penicilina G (KAMRANIFAR; ALLAHRESANI; NAGHIZADEH, 2019), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-CD}/\text{rGO}$ para degradação do bisfenol A (ZHANG et al., 2019), $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-CTAB}$ para remover Cr(VI) (LI et al., 2017a), $\text{CuO}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ para degradação de levofloxacin (MA et al., 2019), $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SnFe}_2\text{O}_4$ para degradação da cloro tetraciclina (JIA; RHEE; LIU, 2017), $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$ para degradação de tetraciclina (LAI et al., 2019), $\text{C}_3\text{N}_4/\text{LaFeO}_3$ para degradação do corante rodamina B (YE et al., 2018).

3.6 POLÍMEROS CONDUTORES COM DESTAQUE AO PPy

Recentemente, polímeros condutores foram considerados bons candidatos para facilitar a separação de portadores de carga (XU et al., 2019). Os polímeros condutores são semicondutores orgânicos importantes, com uma estrutura eletrônica conjugada $\pi\text{-}\pi^*$. Eles têm sido amplamente aplicados como eletrocatalisadores e fotocatalisadores em sistemas relacionados à energia, sensores e proteção ambiental. Isto é principalmente devido às suas promissoras atividades catalíticas, altas condutividades e propriedades eletroquímicas e óticas (HAN et al., 2018; ZHOU; SHI, 2016).

Dentre esses materiais, pode-se ressaltar a polianilina, o politiofeno e o polipirrol, bem como polímeros derivados destes. Alguns estudos reportados na literatura utilizando polímeros condutores, são citados a seguir: síntese do compósito g-PAN/g- C_3N_4 através da condensação térmica de PAN e melamina para melhorar o desempenho fotocatalítico sob luz visível para a evolução de H_2 (HE et al., 2014), preparação do compósito Politiofeno/Mesoporoso SrTiO_3 com atividade fotocatalítica aprimorada sob luz visível (FAISAL et al., 2018), desempenho fotocatalítico melhorado através de nanocompósitos de ZnSe/PANI para degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos (SHIRMARDI et al., 2018).

Entre os polímeros acima mencionados, pode-se destacar o PPy que possui uma boa estabilidade química, propriedades notáveis de transporte de carga, alta condutividade, estabilidade térmica e fotoquímica, eficaz doador de elétron, fácil polimerização e interessantes propriedades redox (XU et al., 2019; HAN et al., 2018; RIAZ; ASHRAF; KASHYAP, 2015). Além disso, o PPy evita a recombinação, ou seja, que o elétron da banda de condução retorne para a banda de valência (ZHANG et al., 2012). Ademais, o PPy pode reduzir o *band gap* do material combinado (PPy + óxido fotocatalisador), fazendo com que os elétrons migrem mais rapidamente para a banda de condução e absorva uma elevada quantidade de fótons na luz

visível (GAO et al., 2017). Tais características fazem dele um material promissor que pode ser aplicado na modificação de fotocatalisadores para melhorar a degradação do poluente.

Estudos recentes têm utilizado o PPy para formação de compósito com diversos catalisadores como: Eu/ZnO/PPy para a degradação fotoeletrocatalítica do agente vesicante (SHARMA et al., 2019), PPy-ZnO usado como fotocatalisador para a degradação do diclofenaco (SILVESTRI et al., 2019), g-C₃N₄/PPy/Bi₂WO₆ para a fotodegradação de rodamina B (JIAO et al., 2019), SiO₂/PPy na redução de 4-nitrofenol (SUN et al., 2019), PPy/TiO₂ para reações fotocatalíticas (GAO et al., 2016; LI et al., 2014; DENG et al., 2012). Até o presente momento não se tem conhecimento de estudos relatando o uso de PPy como suporte para SFO, bem como o uso deste material como compósito para a degradação de poluentes.

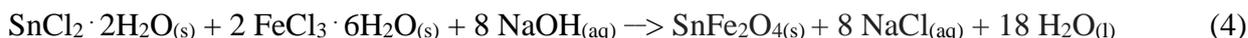
4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Cloreto de estanho (II) dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Vetec, Cod:109), cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Vetec, Cod: 342) e uma estufa (Tecnal, TE-39311) foram utilizados na síntese de SFO. Um ultrassom (Hielschen, modelo UP 200S/UP 400S), pirrol (98%, Sigma Aldrich), H_2SO_4 (Dinâmica, CAS 7664-93-9, 0,2 M) e H_2O_2 (Êxodo, 50 vol%) foram utilizados na formação do compósito SFO-n-PPy. O corante tartrazina (Duas Rodas, CAS 1934-21-0) foi utilizado como molécula poluente modelo. O pH das amostras foi ajustado utilizando solução NaOH 4 M (Dinâmica, CAS 1310-73-2,) ou HCl 2M (Vetec, Cód. 154,). As soluções foram homogeneizadas utilizando um agitador magnético (Fusatom, Modelo 751 – Brasil). H_2O_2 (Alphatec, 30 vol%.) e uma lâmpada fluorescente (FLC-E40, 135 W, faixa espectral 395-580 nm, e eficiência luminosa de 60 lm W^{-1}) foram utilizados no PFF. Foi utilizado um luxímetro digital portátil (Minipa – LM 1011) para medir a intensidade da irradiação. A cor foi medida em um espectrômetro UV-Vis (BEL photonics-1105). A contagem do tempo da reação foi realizada por um cronômetro (Taksun, TS-1809). Todas as alíquotas retiradas foram centrifugadas em uma centrífuga (Daiki, NB-4000) a 4000 rpm. Foi utilizado uma bomba a vácuo para separar o catalisador da solução (VAC 29, N/S20171590). Em todas as sínteses e experimentos foi utilizada água destilada. Os reagentes e solventes químicos utilizados apresentam pureza de grau analítico.

4.2 SÍNTESE DA SFO

A SFO foi preparada pelo método de precipitação. Em um procedimento típico, 0,01 mol de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($370,70 \text{ g mol}^{-1} = 3,507 \text{ g}$) foram dissolvidos em 150 mL de água destilada, em seguida foi adicionado 0,02 mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($270,30 \text{ g mol}^{-1} = 5,406 \text{ g}$) na mistura. Foi utilizado NaOH para ajustar o pH para 8. A solução foi agitada durante 4 horas a uma temperatura de 80 °C. Posteriormente, deixou-se a amostra decantar e a mesma foi lavada diversas vezes para remover os sais residuais. Em seguida, a solução foi filtrada. Após o material foi mantido em estufa por 48 h a 80 °C. Depois de seca, a SFO foi moída manualmente com o auxílio de um pistilo e almofariz. No processo de síntese, o rendimento da SFO foi de 75%. A reação para a preparação de SFO pode ser observada na Equação 4 (RAI et al., 2015).



4.3 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO SFO-n-PPy

A preparação do SFO-n-PPy seguiu uma metodologia similar a metodologia descrita por (SANGARESWARI; MEENAKSHI SUNDARAM, 2017) para suportar TiO₂ no PPy. Primeiramente adicionou-se 0,40 g de SFO em 500 mL de água destilada e esta solução foi mantida em ultrassom durante 1 hora com a finalidade de dispersá-la. Em seguida, foi diluído 8,56 g de pirrol em 1000 mL de água destilada. A esta mistura, acrescentou-se a solução contendo a SFO. Posteriormente acrescentou-se 370 mL de H₂SO₄ (0,2M) e 1,68 g de H₂O₂. A solução ficou sob agitação até atingir a coloração preta, indicando a completa polimerização química do pirrol. A solução foi filtrada e mantida em dessecador por 48 horas. Por fim, o compósito SFO-n-PPy foi moído manualmente com o auxílio de um almofariz para romper os aglomerados. A razão final do compósito obtido foi SFO-10-PPy. Proporções de SFO-5-PPy e SFO-15-PPy foram preparadas com o mesmo método, utilizando massas de SFO de 0,20 e 0,50 g, respectivamente.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A estrutura cristalina das amostras foi caracterizada por XRD (difratômetro Rigaku Miniflex 300) utilizando radiação Cu-K α a 30 kV e 10 mA, com passo (2θ) de 0,03° e um tempo de contagem de 0,3 s por passo. Os padrões foram registrados dentro do intervalo de $2\theta = 20 - 80^\circ$. O tamanho médio do cristalito da SFO foi determinado através da equação de Debye-Scherrer (RAI et al., 2015):

$$D = K \lambda / (\beta_{1/2} \cos \theta) \quad (5)$$

onde, D corresponde ao tamanho médio do cristalito, K é a constante de Scherrer (0,9), λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes (0,15405 nm), $\beta_{1/2}$ é a largura do pico à meia altura e θ corresponde à posição do pico (neste trabalho, $2\theta = 34,9^\circ$).

As características microestruturais das amostras foram observadas por SEM-EDS (Tescan-VEGA3). Para uma melhor visualização do tamanho de partícula, foram realizadas ainda, caracterizações por TEM empregando microscópio JEOL JEM-1011. O FT-IR foi obtido na faixa de 4500 a 500 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 128 varreduras, utilizando o

equipamento Vertex 70, onde 1 mg de cada amostra foi misturado com 100 mg de KBr seco e, posteriormente moídos em um gral de ágata liso e prensados em molde circular.

A energia de *band gap* das amostras foi determinada utilizando um espectrômetro UV-2600 Plus (Shimadzu) que registrou os espectros de absorvância. A energia de *band gap* (E_g) das amostras foi calculada pela relação de Tauc apresentada na Equação 6 (SHOKRI; SHAYESTEHI; BOUSTANI, 2018; ARSHADNIA; MOVAHEDI; RASOULI, 2017).

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (6)$$

onde h é a constante de Plank, ν é a frequência de vibração, α é o coeficiente de absorção e A é uma constante que depende da probabilidade de transição. O expoente n depende do tipo de transição, é igual a $\frac{1}{2}$ ou 2 para as transições indiretas ou diretas permitidas, respectivamente, nesse caso é igual a 2.

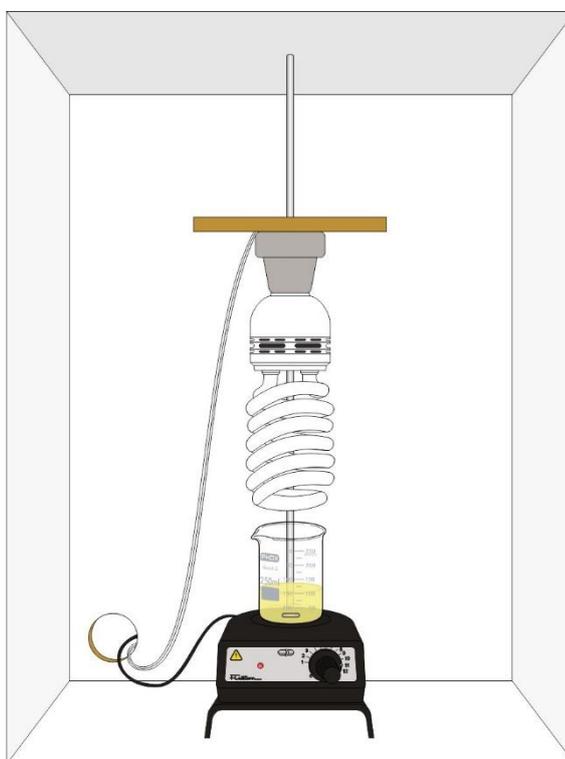
A área de superfície específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição do tamanho dos poros foram obtidas a partir de medidas de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e com pressão relativa (P/P_0) variando de 0 a 0,99 (ASAP 2020 Micrometrics). O espectro de NMR de 1H foi registrado em um Espectrômetro BRUKER AVANCE III HD na frequência de 600,13 MHz. Os dados foram obtidos em tubos de 5 mm, temperatura de 70 °C, concentração de aproximadamente 0,01 M de dimetilsulfóxido deuterado ($DMSO-d_6$) e o solvente tetrametilsilano (TMS) foi usado como referência interna.

As amostras para medições de AFM foram diluídas em água e colocadas em pequenos quadrados de mica e fotografadas em modo sem contato. Mapas topográficos foram registrados em um microscópio Park NX10 (Park Systems, Suwon - Korea) equipado com um software SmartScan versão 1.0. RTM 11a. As medições foram conduzidas utilizando uma sonda de silício monolítica altamente dopada com revestimento de alumínio refletivo (PPP-NCHR, Nanosensors, Neuchâtel - Switzerland) com frequência de ressonância nominal de 320 kHz e constante de força de 42 N m^{-1} . Todas as medidas foram realizadas sob condições ambiente, temperatura de $21 \pm 5 \text{ °C}$ e umidade relativa de $55 \pm 10\%$, com taxa de varredura de 0,7 Hz. As imagens foram tratadas *offline* usando o software XEI versão 4.3.4 Build 22. RTM 1. Além disso, o *software* XEI foi utilizado para calcular a rugosidade média (R_a) e a dimensão fractal (D). Para a representatividade estatística, cada amostra foi fotografada, pelo menos, em três regiões diferentes.

4.5 FOTORREATOR

O módulo experimental consiste em uma caixa equipada com uma lâmpada fluorescente, instalada na parte superior, como fonte simulada de radiação solar (UV-Vis). Os ensaios experimentais foram conduzidos em um reator de vidro de 250 mL. Para garantir uma boa homogeneização, o reator foi acoplado a um agitador magnético. O esquema do sistema fotocatalítico pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 – Esquema do sistema fotocatalítico



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

4.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente a solução de corante foi preparada adicionando 20 mg L⁻¹ de tartrazina em 100 mL de água destilada. Posteriormente o pH da solução foi ajustado para os valores requeridos utilizando um pHmetro. Adicionou-se 0,1 g do fotocatalisador (SFO-n-PPy ou SFO) (JIA et al., 2017; GAO et al., 2016). Em seguida, a solução foi agitada magneticamente na ausência de luz durante 60 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção entre corante e fotocatalisador. O equilíbrio de adsorção foi obtido quando 3 leituras consecutivas de absorvância coincidiram e não alteraram com o passar do tempo. O ponto inicial corresponde

ao ponto em que a solução chegou ao equilíbrio de adsorção. Por fim, a reação foi iniciada com a adição de H_2O_2 e a solução foi exposta a irradiação da lâmpada que já estava acesa afim de estabilizar a intensidade de irradiação. A intensidade da irradiação que atende a solução foi medida no início e no final de cada experimento com um luxímetro digital portátil. Os valores medidos mantiveram-se estáveis entre 116 e 119 W m^{-2} . A redução da cor da solução durante os experimentos foi medida em espectrômetro UV-Vis no seu comprimento de onda de absorção máximo ($\lambda = 427 \text{ nm}$). As alíquotas foram retiradas periodicamente de 10 em 10 minutos por um período de 60 minutos e a contagem do tempo foi realizada com o auxílio de um cronômetro. Todas as alíquotas foram centrifugadas. Os testes preliminares foram realizados em $\text{pH} = 3$, dosagem de $\text{H}_2\text{O}_2 = 34 \mu\text{L}$ e 1 g L^{-1} de fotocatalisador.

4.6.1 Ponto ótimo

Para o ponto ótimo realizou-se: o reciclo do material, em que após cada experimento o compósito fotocatalisador foi separado da solução por filtração com auxílio de uma bomba a vácuo, seco, pesado e utilizado novamente na mesma proporção (1 g L^{-1} de fotocatalisador). Verificou-se a lixiviação de íons ferro do fotocatalisador em que, os teores de ferro das soluções estudadas foram monitorados através do uso de espectrometria de absorção atômica, com espectrômetro Agilent Technologies 240 FS AA. Para fins de comparação, um PFF solar foi realizado nas melhores condições experimentais entre as 14:00 e 15:00 horas do mês de março de 2019 (verão) na cidade de Santa Maria ($29^\circ 41' 03'' \text{ S}$ e $53^\circ 48' 25'' \text{ W}$), localizada na região sul do Brasil. A intensidade média da luz solar nesta temporada é de cerca de 200 W m^{-2} (DA SILVEIRA SALLA et al., 2018). Utilizou-se IPA, BQ e EDTA como capturadores para os radicais $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, e h^+ , respectivamente, onde três novos sistemas foram igualmente preparados e uma quantidade de 10^{-4} mol de cada capturador foi adicionada a cada sistema, assim que a lâmpada foi ligada.

Também foi realizada a cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas para identificação dos subprodutos gerados, em que as alíquotas das soluções entre 0 a 240 minutos foram analisadas em espectrômetro de massa por ionização Electrospray (ESI-MS) (Agilent Technologies Triplo Quadrupolo 6460-LC / MS-MS) para avaliar a fragmentação da molécula de tartrazina. A temperatura do gás era de 300°C , e o fluxo de gás seco era de 5 L min^{-1} . A voltagem capilar era de 3500 eV e o fragmentador com 3 eV . As amostras foram introduzidas a uma taxa de fluxo de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$. O modo de introdução das amostras foi por inserção direta, sem a presença de uma coluna cromatográfica. O nitrogênio foi usado como

nebulização e gás de colisão. Os fragmentos dos íons precursores selecionados foram analisados pelo método iônico, com energia de colisão de 10 eV.

4.7 METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Foi aplicado uma MSR afim de determinar as condições ótimas dos POR. A MSR consiste em um grupo de procedimentos, estatísticos e matemáticos, que podem ser utilizados no estudo das inter-relações entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) com inúmeros fatores (variáveis independentes) (ZHANG; YUE, 2018; BEZERRA et al., 2008).

Testes preliminares foram executados para determinar as variáveis operacionais investigadas na MSR, tais como: pH da solução (j_1) e dosagem de H_2O_2 (μL) (j_2). Um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 foi desenvolvido para avaliar a performance dos POR no PFF verificando a eficiência da redução da cor (%) da solução contendo o corante tartrazina. Assim, foram investigadas duas variáveis independentes ($n = 2$), com triplicatas no ponto central e quatro experimentos axiais, totalizando 11 experimentos, conforme observado nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Níveis dos POR estudados

POR	Variáveis	Níveis				
		$-\sqrt{2}$	-1	0	1	$\sqrt{2}$
pH da solução	j_1	2	2,29	3	3,71	4
H_2O_2 (μL)	j_2	17	21,19	34	46,07	51

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Tabela 3 – DCCR 2^2 com triplicatas no ponto central e quatro experimentos axiais

Experimento	Coeficientes	
	j_1	j_2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Os dados experimentais foram ajustados de acordo com um modelo empírico polinomial de segunda ordem (Eq. 7), aplicando os critérios de Lagrange (ZHANG, 2009) e a clássica MSR (BAHRAMI et al., 2018; KALANTARY et al., 2018). Todos os modelos foram validados, e a significância estatística do conjunto de coeficientes lineares, quadráticos e suas interações foram obtidas por uma análise de variância (ANOVA) com 95% de nível de confiança ($p < 0,05$). A ANOVA serviu para avaliar a relação da significância estatística entre os POR's e a variável função-resposta (Eq. 7) (BIGLARIJOO et al., 2016).

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i j_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} j_i^2 + \sum_{i < j}^n \beta_{ij} j_i j_j + \varepsilon \quad (7)$$

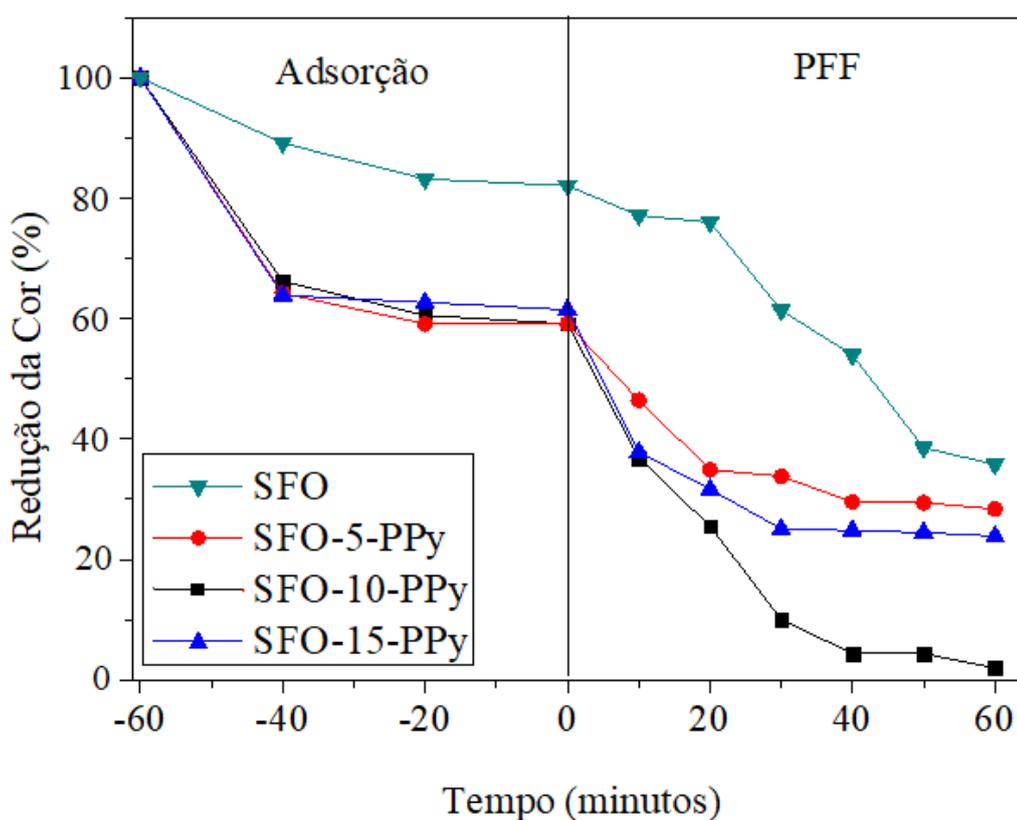
onde R é a resposta experimental; a_0 é uma constante; β_i é o conjunto de coeficientes dos termos lineares ajustados; β_{ii} é o conjunto de coeficientes dos termos quadráticos ajustados e β_{ij} é o coeficiente associado com as interações lineares entre os valores dos POR ajustados, n é o número do POR e ε é um erro aleatório.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TESTES PRELIMINARES

Na Figura 4, é possível observar a redução da cor da solução do corante tartrazina utilizando a SFO pura, bem como os compostos SFO-5-PPy, SFO-10-PPy, SFO-15-PPy. Os testes preliminares permitiram encontrar a melhor proporção de SFO-n-PPy para posterior caracterização.

Figura 4 – Redução da cor da solução de corante tartrazina por SFO, SFO-5-PPy, SFO-10-PPy e SFO-15-PPy



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Pode-se perceber que a SFO adsorveu, na ausência de radiação, cerca de 18% e alcançou uma redução da cor de 44%, totalizando 62% de redução de cor (ver Fig. 4). Os compostos de SFO-n-PPy adsorveram em torno de 38%. A redução da cor para o composto SFO-10-PPy foi de aproximadamente 60%, obtendo uma redução total de cor de aproximadamente 98%. Para os compostos SFO-5-PPy e SFO-15-PPy, a redução total de cor foi de 73 e 78% respectivamente. Estudos comprovaram que a melhor porcentagem de suporte para materiais

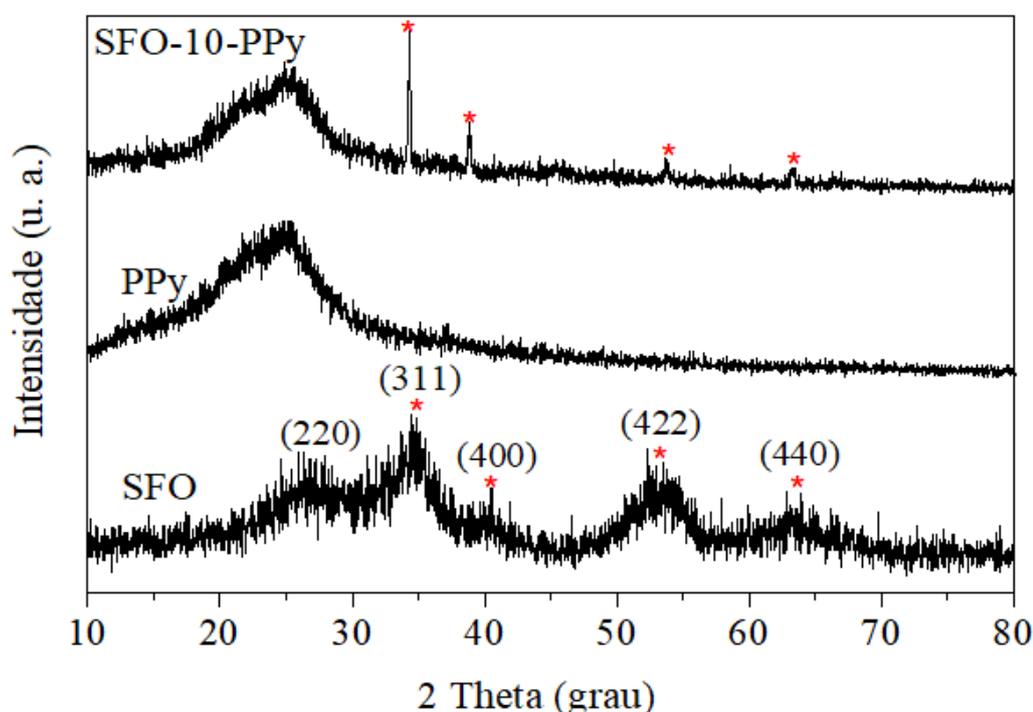
como ferritas é de 10% (LUO; KANG, 2018). Trabalhos recentes relatam que suportar um material no PPy, evita a recombinação entre os pares e^-/h^+ e diminui o *band gap* (XU et al., 2019; HAN et al., 2018). Entretanto, um excesso de SFO pode suprimir os sítios ativos na superfície do PPy, causando defeitos e estes podem atuar como centros de recombinação entre os pares e^-/h^+ , o que explica a diminuição da atividade fotocatalítica de SFO-15-PPy (JIA et al., 2017). Por outro lado, quando a quantidade de SFO adicionada é inferior a 10%, a taxa de transferência de elétrons foto gerados é limitada devido ao baixo conteúdo. Dessa forma, o restante do trabalho seguiu com SFO-10-PPy.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.2.1 Difração de Raios-X

Os padrões de XRD das amostras podem ser observados na Figura 5 a seguir.

Figura 5 – Difractogramas das amostras SFO, PPy e SFO-10-PPy



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

O padrão de XRD para a SFO contém picos de difração $2\theta = 27,9^\circ; 34,9^\circ; 41,2^\circ; 53,4^\circ$ e $63,8^\circ$ que são bem indexados ao plano cristalino do espinélio da ferrita (220), (311), (400), (422) e (440), respectivamente (ver Fig. 5). Todos estes picos de difração no padrão XRD

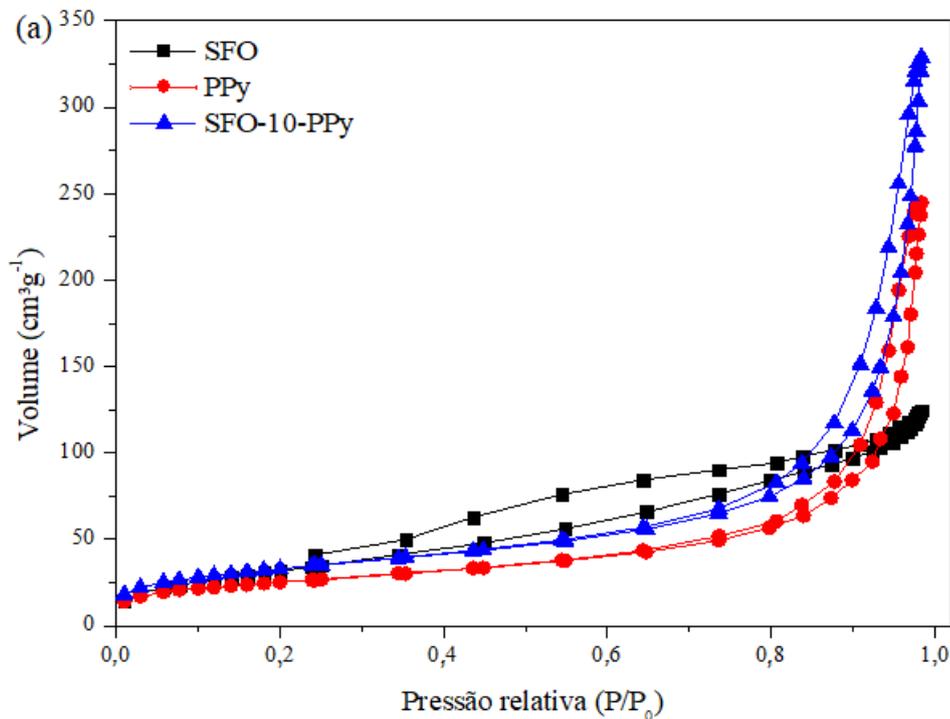
mostram o espinélio cúbico da SFO (cartão JCPDS 10-0325). Respostas semelhantes a estas foram encontradas nos estudos de (JIA; RHEE; LIU, 2017) e (RAI et al., 2015). O tamanho médio do cristalito da SFO foi calculado através da equação 5 obtendo-se um resultado de 4,35 nm.

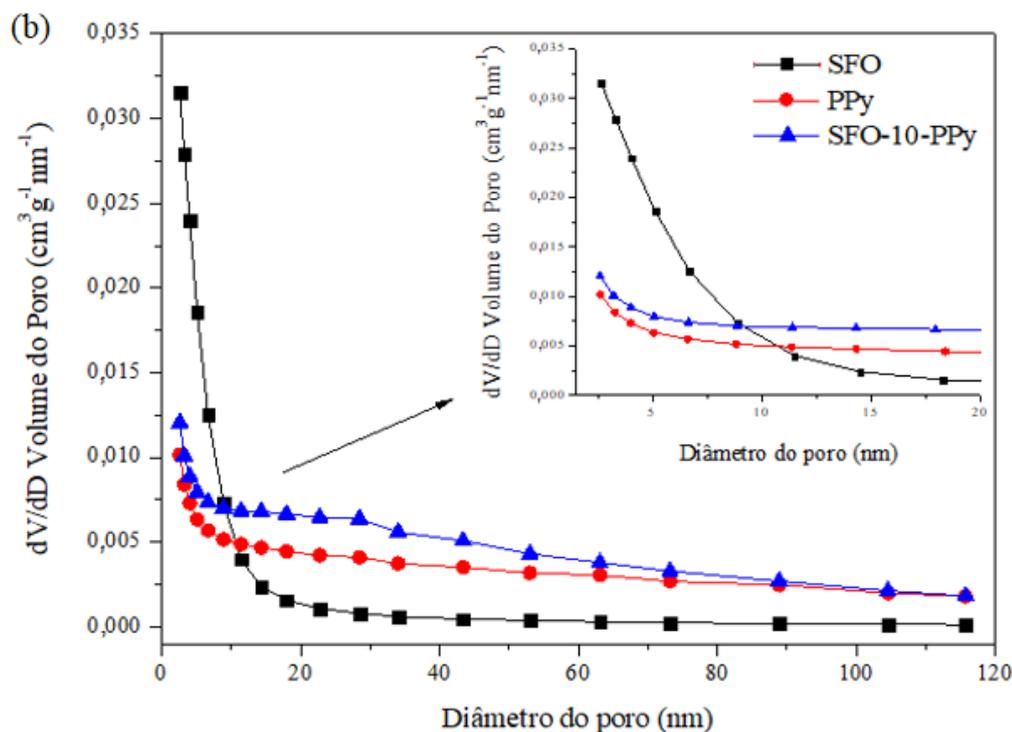
O PPy é um polímero condutor, sendo a maioria destes polímeros são amorfos ou policristalinos. Existe um amplo pico característico entre $2\theta = 20-30^\circ$, que indica a estrutura amorfa do PPy e o baixo grau de ordem (LIANG et al., 2019). O compósito SFO-10-PPy preparado apresenta o pico alargado do PPy entre $2\theta = 20$ e 30° e alguns picos de difração característicos, porém fracos, da SFO devido ao seu baixo conteúdo (ver Fig. 5). Nenhum pico de qualquer outra impureza aparece, o que sugere que nenhuma outra reação química ocorreu durante a combinação de SFO e PPy (LUO; KANG, 2018).

5.2.2 Isotermas de adsorção-dessorção de N₂

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras são apresentadas na Figura 6.

Figura 6 – (a) Isotermas de adsorção-dessorção e (b) diâmetro e volume dos poros





Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Na Figura 6 (a) é possível observar que a SFO apresenta características de isoterma do tipo I e isoterma do tipo IV e com *loop* de histerese tipo H4, possuindo assim, microporos (< 2 nm) e mesoporos (2–50 nm) (IUPAC, 1985). As amostras PPy e SFO-10-PPy, de acordo com a classificação da IUPAC, exibiram isotermas do tipo IV com *loop* de histerese tipo H3 a altas pressões relativas (entre 0,7 e 1,0), o que demonstrou a presença de mesoporos (2–50 nm) e macroporos (> 50 nm) (CUI et al., 2018; HAN et al., 2018; JIA et al., 2017). Através da Figura 6 (b) pode-se perceber que até obter-se um diâmetro de poros de 10 nm, o volume dos poros do compósito SFO-10-PPy ficou entre o volume de poros da SFO e do PPy. Quando o diâmetro dos poros é acima de 10 nm, é possível verificar que o suporte da SFO no PPy causou um aumento no volume dos poros.

As áreas de superfície específica, distribuição do tamanho dos poros e diâmetro médio dos poros da SFO, do PPy e do compósito SFO-10-PPy foram calculados a partir de dados de fisissorção de nitrogênio usando o método BET e podem ser observados na Tabela 4. Após suportar a SFO no PPy, houve um significativo aumento na área superficial em comparação ao PPy e uma diferença desprezível - irrelevante em relação a SFO. Vale ressaltar que uma alta área superficial fornece locais ativos para facilitar a difusão dos produtos poluentes e de reação para dentro/fora do fotocatalisador, o que conseqüentemente leva a uma maior atividade fotocatalítica (JIA et al., 2017). Além disso, o tamanho médio de cristalito do fotocatalisador SFO (apresentado na parte do XRD) é menor do que o diâmetro médio dos poros do suporte

PPy (ver Tab. 4) ($4,35 \text{ nm} < 19,18 \text{ nm}$), sugerindo que a maioria dos cristalitos está localizada dentro dos poros do PPy (RAHMATI et al., 2018).

Table 4 – Área de superfície BET, volume do poro e diâmetro médio dos poros

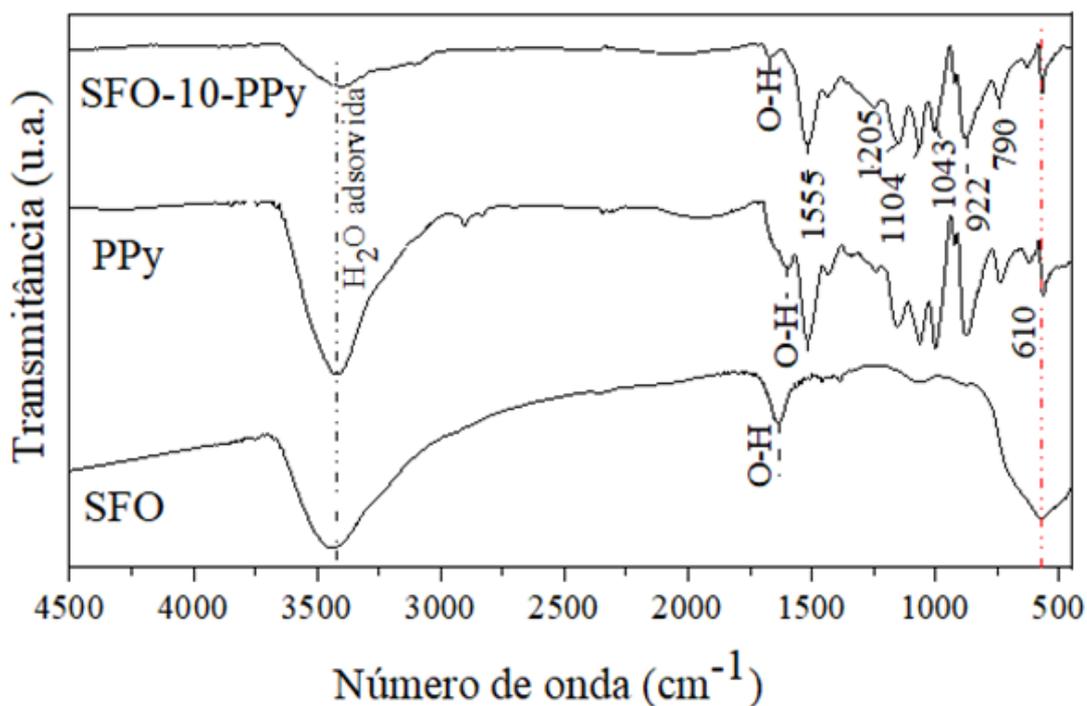
	SFO	PPy	SFO-10-PPy
Área da superfície ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	120,56	91,06	119,17
Volume do poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,20	0,38	0,51
Diâmetro médio dos poros (nm)	6,32	19,18	19,52

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

5.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os modos vibracionais dos componentes das amostras foram investigados pelo FT-IR. A Figura 7 mostra o FT-IR do compósito SFO-10-PPy e das amostras puras de SFO e PPy no intervalo de 4500 a 500 cm^{-1} .

Figura 7 – Espectros FT-IR de SFO-10-PPy, SFO e PPy



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

As vibrações observadas em 3430 cm^{-1} para todas as amostras, correspondem às moléculas de H_2O adsorvida, e as vibrações em 1695 , 1635 e 1630 cm^{-1} representam a vibração

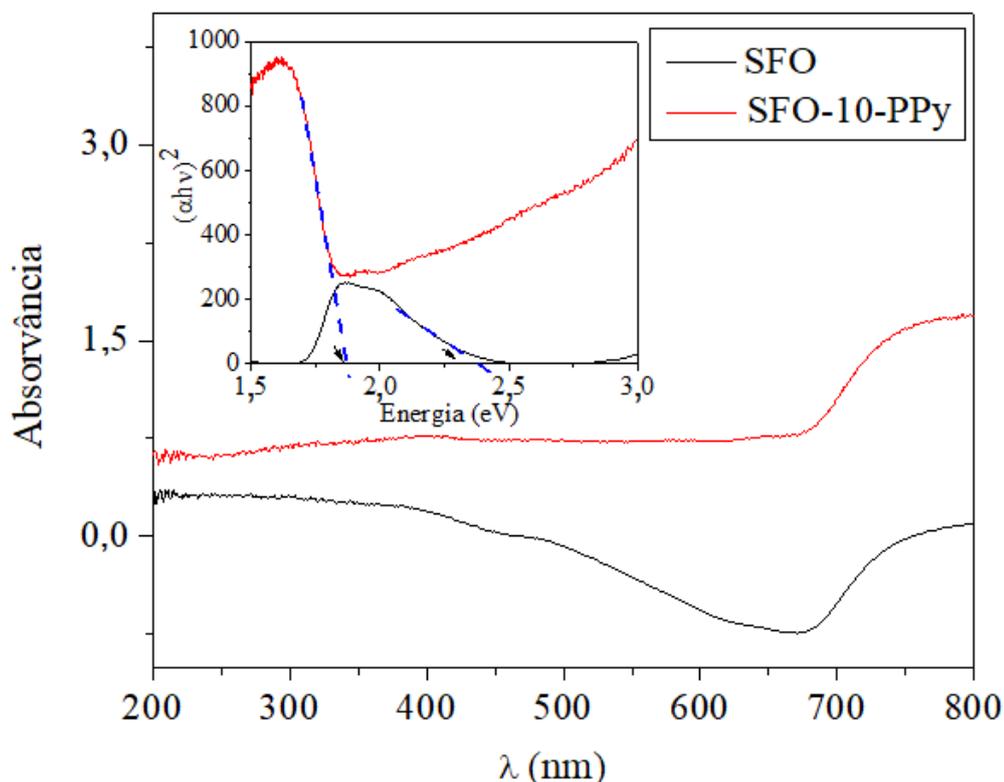
de alongamento O-H (GAO et al., 2017). Para o compósito SFO-10-PPy, em 1555 cm^{-1} observa-se a vibração de estiramento C–C do anel pirrólico, e em 1205 cm^{-1} um estiramento no plano corresponde ao C–N. As vibrações a 1104 , 1043 e 790 cm^{-1} são atribuídos aos modos de curvatura C–H e a 922 cm^{-1} observa-se a vibração de deformação do anel pirrólico (GHASHGHAEI et al., 2018; LUO et al., 2017; ZHANG et al., 2017; GAO et al., 2016).

A vibração de deformação de baixa intensidade encontrado em 610 cm^{-1} para a SFO exibe um comportamento habitual de ferritas (MANIKANDAN et al., 2018; MANIKANDAN et al., 2017). Percebe-se que essa deformação também foi encontrada no compósito de SFO-10-PPy e no PPy. Entretanto, o pico do SFO-10-PPy está modificado em relação ao do PPy, esta modificação pode estar relacionada ao aparecimento da SFO, sugerindo a formação do compósito.

5.2.4 Espectros de refletância difusa UV-Vis

A partir dos espectros de absorvância, calculou-se a energia de *band gap* dos fotocatalisadores. Os resultados são apresentados na Figura 8 utilizando a Equação 6.

Figura 8 – Espectros de absorvância de SFO-10-PPy e SFO



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

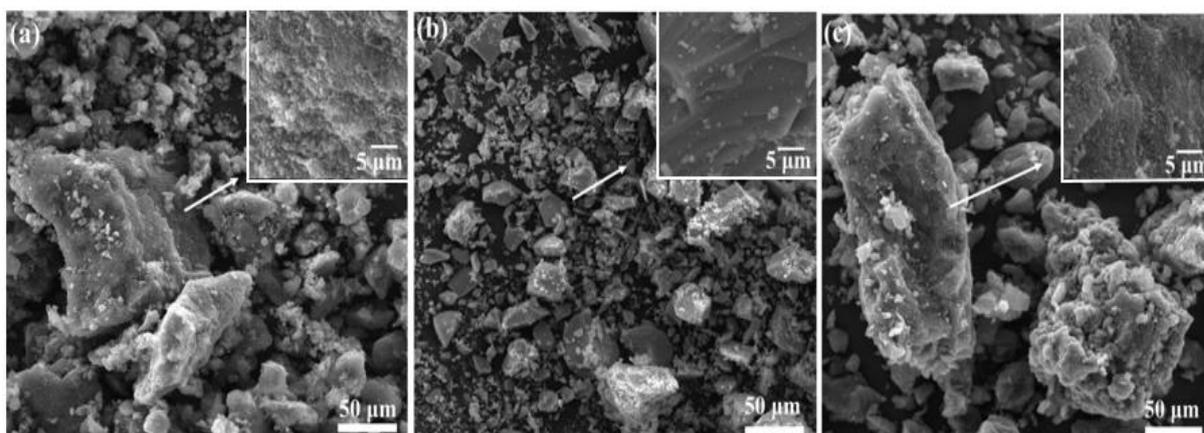
A energia de *band gap* encontrada para a SFO foi de 2,36 eV, esse valor está próximo ao citado por (JIA et al., 2017). Após a formação do compósito o *band gap* diminui para 1,87 eV, representando uma diminuição de 0,49 eV em comparação a amostra de SFO pura (ver Fig. 8). Essa redução da energia de *band gap*, sugere que houve a formação do compósito SFO-10-PPy.

É importante ressaltar, que diminuir o *band gap*, proporciona a redução da energia mínima para ativar o fotocatalisador, fazendo com que os elétrons migrem mais rapidamente para a banda de condução e absorvam uma elevada quantidade de fótons na luz visível (OHTANI, 2010). Portanto, o valor da energia de *band gap* e sua adequação a um processo específico, no qual o fotocatalisador será empregado, são os principais requisitos para selecionar materiais ativos para aplicações fotocatalíticas.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura/Transmissão

A morfologia e as características microestruturais das amostras foram avaliadas por SEM conforme pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 – Micrografias de varredura de (a) PPy, (b) SFO, (c) SFO-10-PPy

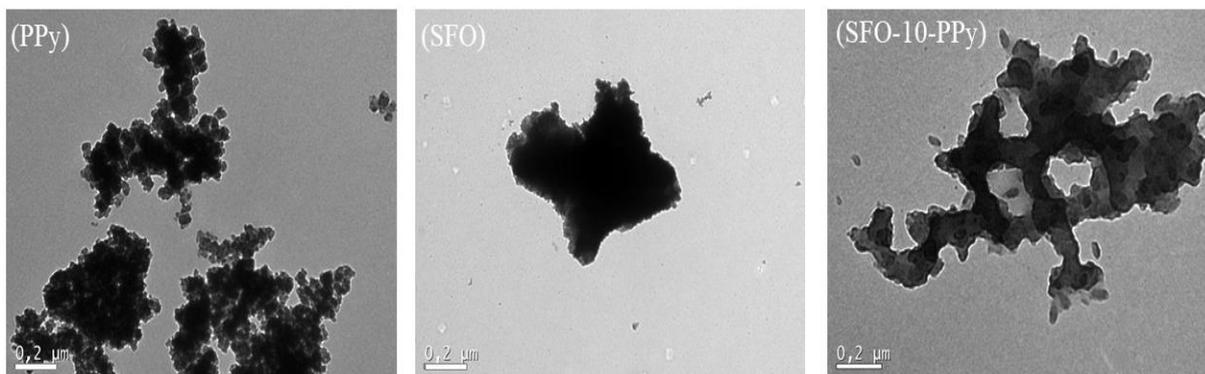


Fonte: Autor do trabalho, 2019.

O PPy exibe uma estrutura tipicamente polimérica, rugosa, semelhante a camadas (Fig. 9 (a)). Examinando a Fig. 9 (b) percebe-se que a SFO não apresenta rugosidade, possuindo tamanhos variados, morfologicamente distintos do PPy. Quando a SFO é suportada no PPy (Fig. 9 (c)), há uma diminuição na rugosidade das camadas de PPy, sugerindo que a SFO pode estar ocupando os poros do polímero, tornando sua estrutura mais homogênea.

Esse comportamento também foi observado através do TEM, em que, é possível visualizar na Figura 10, que após a formação do compósito se observa na superfície uma diminuição da rugosidade do PPy, que pode estar atrelada ao suporte da SFO no mesmo.

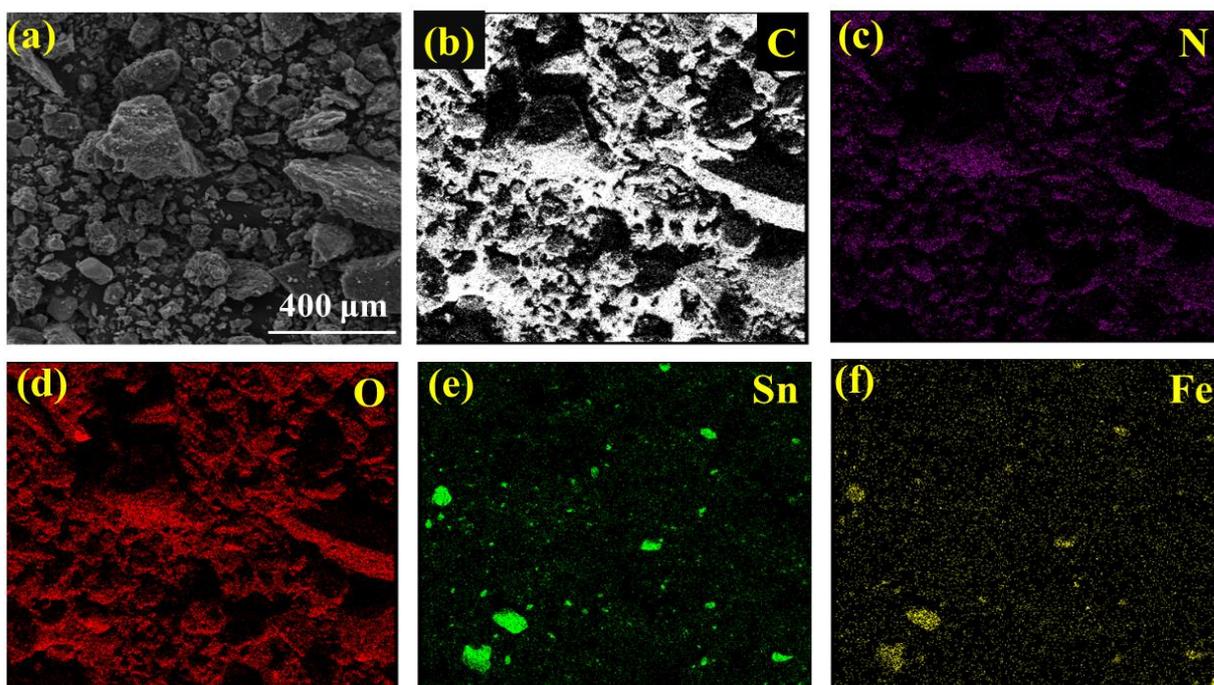
Figura 10 – Micrografias de transmissão de PPy, SFO, SFO-10-PPy



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

A análise do espectrômetro de raios-X por dispersão de energia (EDS) foi realizada para confirmar a presença de SFO no PPy conforme pode ser visualizado na Figura 11.

Figura 11 – (a) Micrografias do SFO-10-PPy e correspondentes mapas elementares de (b) C, (c) N, (d) O, (e) Sn e (f) Fe



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

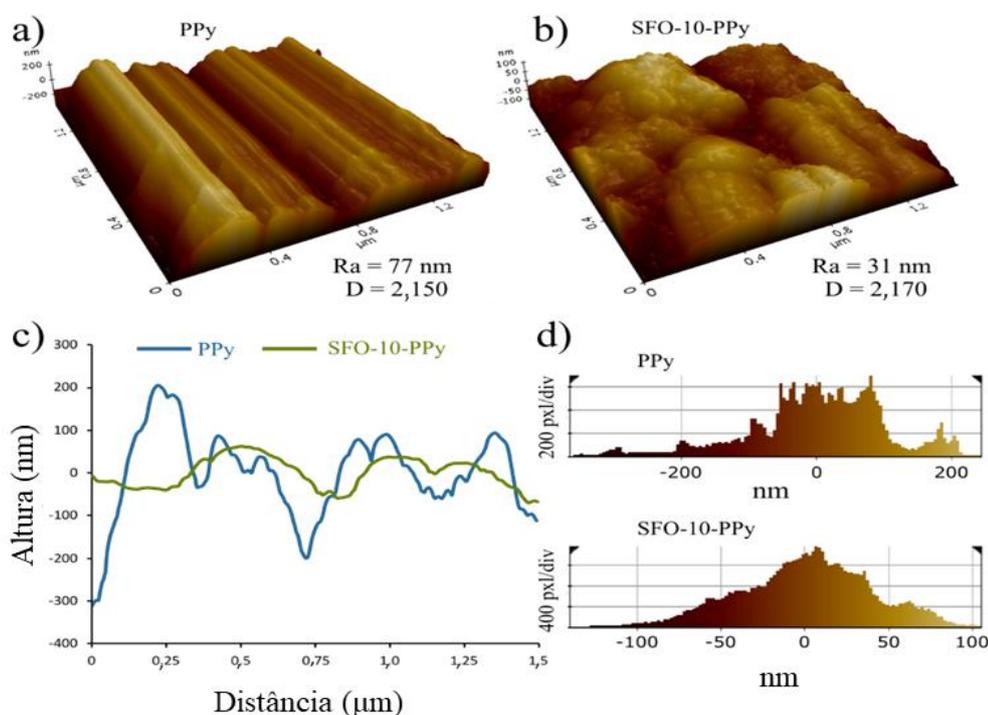
A Figura 11 (a) mostra a micrografia de SFO-10-PPy. Analisando as Figuras 11 (b) – (f) percebe-se a presença do carbono, nitrogênio (elementos do PPy), oxigênio, estanho e ferro

(elementos SFO) distribuídos na superfície do compósito SFO-10-PPy, confirmando o sucesso de sua formação e suporte (WU et al., 2019; RAI et al., 2015).

5.2.6 Microscopia de Força Atômica

As micrografias obtidas por AFM do PPy e do compósito SFO-10-PPy são apresentadas na Figura 12 a seguir.

Figura 12 – Micrografias de topografia para (a) PPy e (b) compósito SFO-10-PPy, (c) linhas de varredura obtidas no centro das micrografias topográficas, (d) histogramas correspondentes



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

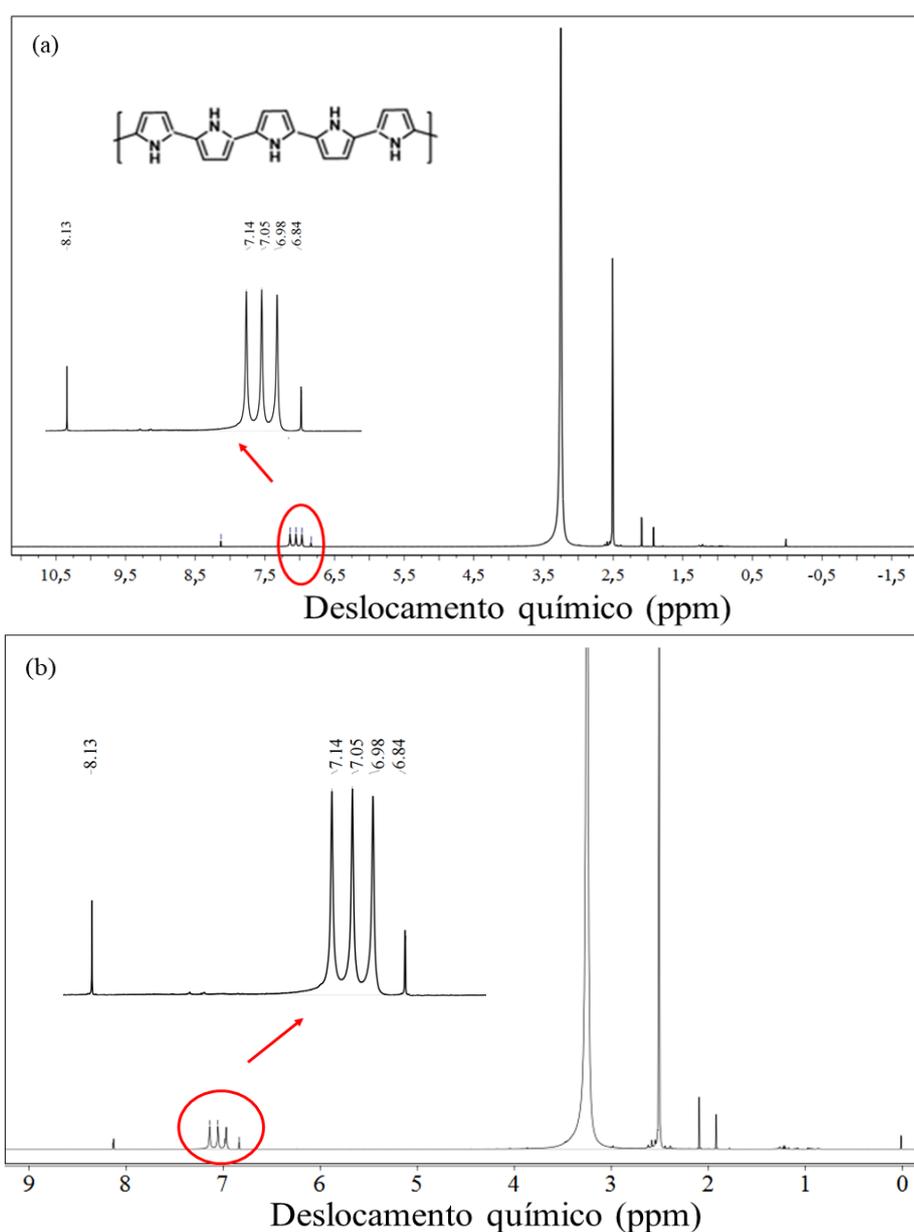
Nas Figuras 12 (a) e (b), observa-se saliências bem definidas e alinhadas em pequenas ampliações da amostra de PPy, indicando as cadeias poliméricas, fato que não é observado no compósito SFO-10-PPy, indicando que a presença de SFO pode estar interagindo com partes da cadeia polimérica modificando sua superfície. De fato, a dimensão fractal (D), que é uma medida quantitativa de quão complexa é a superfície, tem um pequeno aumento no compósito, mesmo diminuindo a rugosidade média. A dimensão fractal está intrinsecamente relacionada à porosidade da superfície, mas também a outras propriedades, como a rigidez, que geralmente diminui quando D aumenta (BUZIO et al., 2003). Além disso, as linhas plotadas a partir de imagens topográficas na Figura 12 (c) revelam que a topografia do compósito é muito mais

suave do que a superfície PPy. Finalmente, a distribuição de pixels nas imagens de AFM mostradas na Fig.12 (d) mostram a distribuição muito mais regular de vales e picos na superfície do SFO-10-PPy, corroborando com as discussões das caracterizações anteriores.

5.2.7 Ressonância Magnética Nuclear

A análise por H^1 NMR (Fig. 13) corrobora com os dados obtidos por XRD e FT-IR, onde não houve formação de nova composição química, apenas o suporte de SFO em PPy.

Figura 13 – Espectros de H^1 NMR de (a) PPy e (b) SFO-10-PPy em DMSO- d_6



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Ambos os materiais, apresentaram espectros semelhantes quando analisados por H^1 NMR, em que os sinais relacionados aos acoplamentos dos hidrogênios do anel permanecem nas mesmas posições, indicando que não houve alteração na estrutura do polímero (ver Fig. 13). O espectro de H^1 NMR mostra o sinal em δ 3,17 referente à água de solvente e ao sinal δ 2,50 do solvente DMSO. O sinal δ 8,13 é referente ao hidrogênio ligado ao nitrogênio do anel pirrólico. O sinal tripleto em δ 6,9 – 7,2 refere-se aos hidrogênios ligados aos carbonos do anel. As ligações C-H e N-H do anel pirrólico permaneceram intactas na presença de SFO.

5.3 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL

A análise estatística foi realizada utilizando os tempos de 0 a 60 minutos, ou seja, não levando em consideração a adsorção. As variáveis operacionais e os dados obtidos para os experimentos do PFF são apresentados na Tabela 5. Os resultados obtidos apresentaram variações na redução da cor de 55,42 a 91,79%. Considerando a diferença dos resultados observados para a remoção do parâmetro investigado, é possível sugerir que os POR apresentam influência direta no PFF.

Tabela 5 – Variáveis operacionais e resultados obtidos para os experimentos do PFF, considerando a redução da cor (%) da solução de corante tartrazina

Experimento	POR		
	pH	[H ₂ O ₂] (μL)	Cor (%)
1	2,29	21,93	75,51
2	3,71	21,93	58,37
3	2,29	46,07	81,79
4	3,71	46,07	59,76
5	2	34	81,69
6	4	34	62,76
7	3	17	55,42
8	3	51	75,88
9	3	34	91,79
10	3	34	89,95
11	3	34	91,03

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Na Tabela 6, pode-se visualizar a análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança. O teste F validou o modelo polinomial de 2ª ordem para redução da cor (%) ($F_{\text{calc}} > F_{\text{estat}}$), confirmando assim, a validação do modelo (p-valor < 0,05), portanto, descrevendo a reprodutibilidade dos dados experimentais significativos dos POR.

Tabela 6 – Resultados da análise de variância (ANOVA) dos modelos previstos para a redução da cor (%) pelo PFF, ao nível de confiança de 95% (p<0,05)

Parâmetro	Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F		p-valor (%)
					Calc.	Estat.	
Cor	Regressão	1818,73	5	363,75	23,48	5,05	<0,05
	Resíduo	77,44	5	15,49			
	Total	1896,17	10				

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

A Tabela 7 apresenta os efeitos estimados para redução da cor da solução de corante tartrazina pelo PFF. Observa-se que apenas a interação entre $j_1 \times j_2$ não obteve significância (p-valor < 0,05). Assim, a redução da cor foi influenciada pelos termos linear e quadrático pH, e pelos termos linear e quadrático dosagem H_2O_2 (μL). Os efeitos negativos indicam que menores valores serão mais eficientes, por outro lado, efeitos positivos indicam que valores maiores terão uma redução de cor mais significativa.

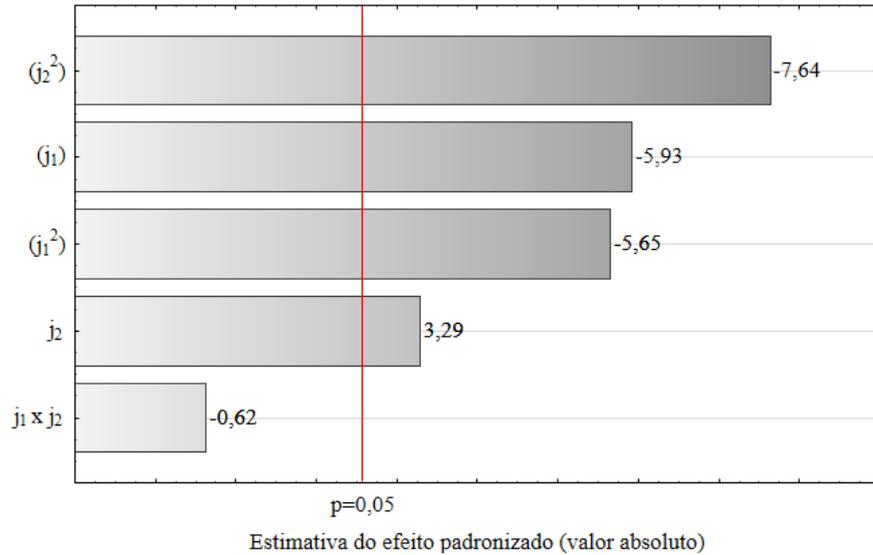
Tabela 7 – Estimativas de efeitos para a redução da cor da solução de corante tartrazina

Parâmetros	Coefficientes	Erro Padrão do Coeficiente	p-valor
Média/Interc.	90,92	2,27	< 0,05
(j_1)	-8,26	1,39	< 0,05
(j_1^2)	-9,39	1,66	< 0,05
(j_2)	4,58	1,39	< 0,05
(j_2^2)	-12,70	1,66	< 0,05
$j_1 \times j_2$	-1,22	1,97	0,56

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

De uma maneira gráfica e representativa foi aplicado o Diagrama de Pareto, conforme apresentado na Figura 14. É possível verificar que todos os parâmetros foram significativos, apresentando um p-valor $< 0,05$, com exceção da interação $j_1 \times j_2$

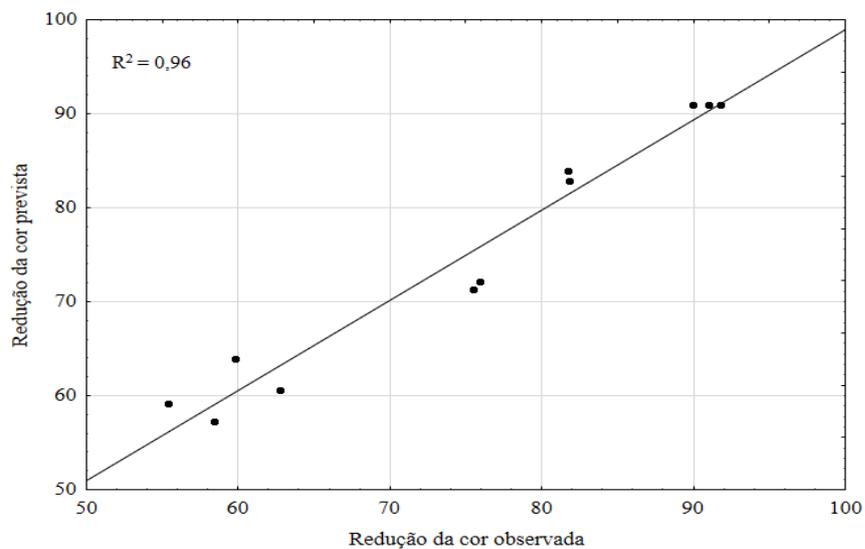
Figura 14 – Diagrama de Pareto



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Na Figura 15, é possível observar a correlação entre os valores observados na redução da cor do corante tartrazina e os valores previstos pelo modelo estatístico proposto (ver Eq. 8), obtendo um valor de R^2 próximo a 1 ($R^2 = 0,96$).

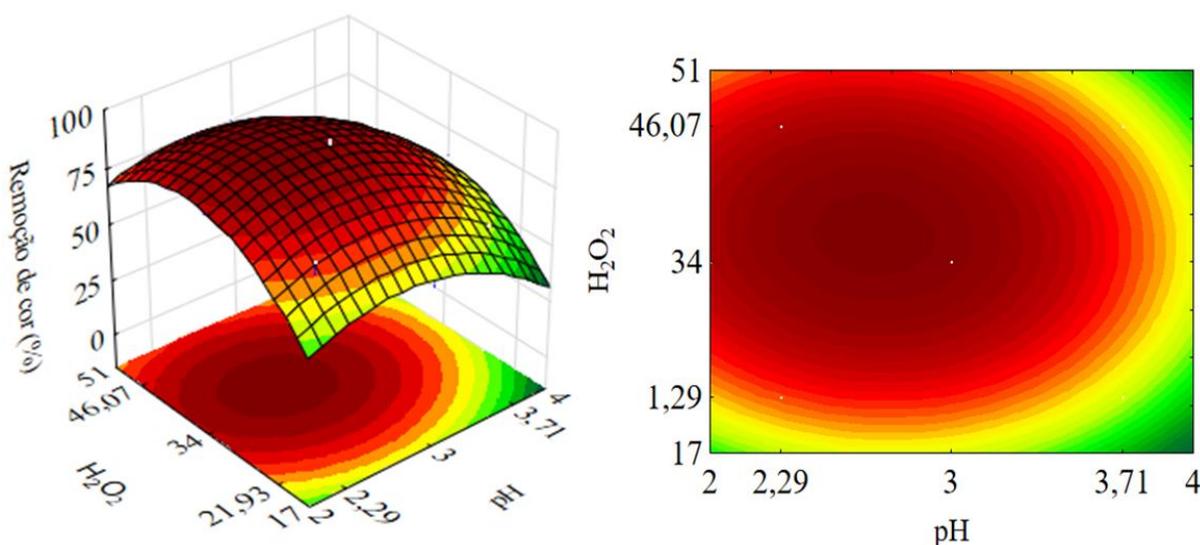
Figura 15 – Valores previstos em função dos valores observados



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Na Figura 16 é possível observar a superfície de resposta obtida para redução da cor. É possível identificar as melhores condições (cor vermelho escuro) das variáveis independentes pH e dosagem de H₂O₂ (μL) em relação a variável dependente redução d cor (ver Fig. 16). Os melhores resultados foram encontrados nas condições de pH entre 2,29 a 3,00 e dosagem de H₂O₂ de 34 (μL), obtendo uma redução de cor de aproximadamente 98%.

Figura 16 – Superfície de resposta



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Os valores reais da redução da cor podem ser obtidos a partir da Equação 8, podendo ser aplicada de maneira representativa para obter as melhores respostas experimentais em função dos valores codificados de j_1 e j_2 .

$$R_{\text{Cor}}^{\text{PFF}} = -149,04 + 100,3 j_1 + 6,35 j_2 - 18,63 (j_1)^2 - 0,088 (j_2)^2 \quad (8)$$

5.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

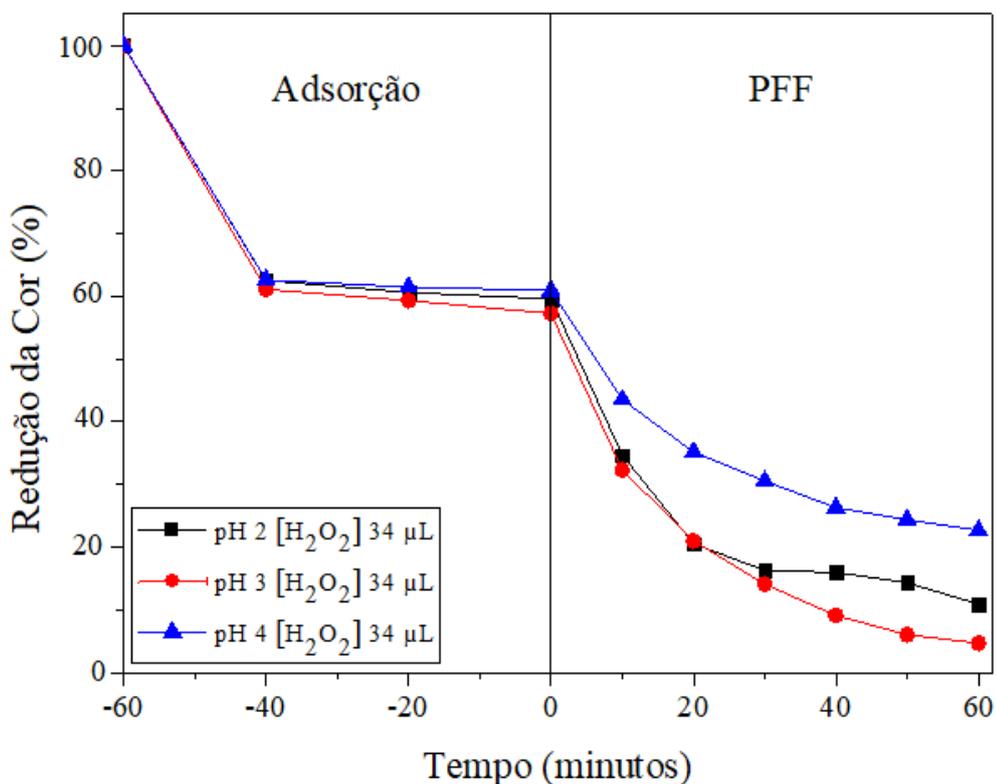
De acordo com estudos, uma variedade de fatores tem efeitos vitais sobre o desempenho fotocatalítico do PFF, incluindo a dosagem de H₂O₂ e o pH (WANG et al., 2019a). Portanto, o efeito dos fatores acima foi sistematicamente investigado neste estudo, para descobrir a condição ótima do PFF, afim de obter-se um elevado desempenho utilizando SFO-10-PPy como fotocatalisador.

5.4.1 Efeito do pH

O valor do pH da solução aquosa é um parâmetro chave na decomposição de poluentes pelo PFF. A Figura 17 ilustra o efeito do pH (intervalo 2-4) na descoloração do corante tartrazina. A maior eficiência ocorreu em pH ácido, obtendo 94% e 98% de remoção da cor a pH 2 e 3, respectivamente. Essa eficiência diminuiu em pH 4 (ver Fig. 17). Isto pode estar atrelado à formação de reagentes de Fenton em condição ácida (geração de radicais $\bullet\text{OH}$), que desempenham um papel importante para degradação dos poluentes (NADUMANE et al., 2018).

Estudos realizados por Palas, Ersöz e Atalay (2017) verificaram que em pH 3 existe a presença de íons carregados positivamente na superfície do fotocatalisador, resultando na atração do corante tartrazina, levando ao aumento das reações fotocatalíticas ocorrendo em sua superfície. Por outro lado, esses mesmos autores verificaram que, o número de grupos funcionais positivamente carregados foi reduzido, e mais OH^- competindo com os grupos sulfônicos aniônicos da tartrazina estavam disponíveis em valores de pH mais altos.

Figura 17 – Perfil da redução da cor da solução de corante tartrazina, mantendo fixa a dosagem de H_2O_2 (34 μL) e variando o pH da solução em 2, 3 e 4



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

O pH ótimo foi determinado como sendo 3 uma vez que a eficiência máxima de remoção de cor da solução de corante foi avaliada nesta condição. Da mesma forma, Nadumane e co-autores (2018) revelaram que o processo de decomposição de poluentes orgânicos recalcitrantes é considerado ótimo em um pH ácido 3 usando $\text{NiFe}_2\text{O}_4:\text{Mg}^{2+}$ como fotocatalisador. Estudos de Liu e colaboradores (2012) encontraram melhores resultados em pH 3 utilizando NiFe_2O_4 como fotocatalisador do PFF heterogêneo para a degradação de rodamina B na presença de ácido oxálico. Palas, Ersöz e Atalay (2017) encontraram uma maior redução de cor do corante tartrazina em pH 3 utilizando LaCuO_3 como fotocatalisador do PFF. O trabalho realizado por Wang e co-autores (2019a) obtiveram melhores resultados de degradação do azul de metileno em pH 3 com $\text{PVDF@CuFe}_2\text{O}_4$ como fotocatalisador do PFF.

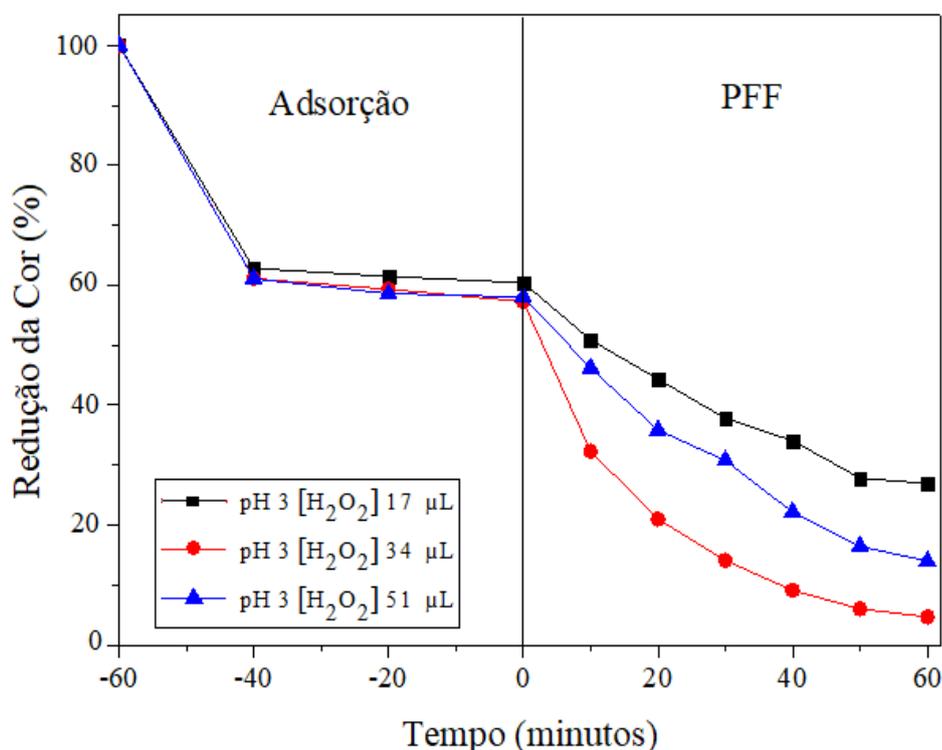
A diminuição das eficiências de remoção da cor da solução de corante em meios de reação menos ácidos pode ser atribuída a: (i) geração dos complexos desativando o fotocatalisador, (ii) tendência à formação de radicais hidroperoxil (HO_2^\bullet) que são menos reativos que os radicais $\bullet\text{OH}$ (GAN; LI, 2013). Além disso, a taxa de geração de radicais $\bullet\text{OH}$ é reduzida em meio básico, devido à decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio molecular perdendo assim, sua capacidade oxidante (PANDA; SAHOO; MOHAPATRA, 2011).

5.4.2 Efeito da dosagem de H_2O_2

A atividade fotocatalítica do PFF na redução da cor da solução de cor do corante tartrazina foi avaliada em diferentes dosagens de H_2O_2 conforme Figura 18. Houve um máximo de 98% de remoção de cor obtido com dosagem de H_2O_2 de 34 μL . No entanto, a eficiência de remoção diminuiu usando uma dosagem de H_2O_2 acima de 34 μL (ver Fig. 18), isso pode ser devido ao excesso de H_2O_2 , que age como um capturador de radicais $\bullet\text{OH}$ (NEAMȚU; CATRINESCU; KETTRUP, 2004). Além disso, a geração de radicais HO_2^\bullet é iniciada, este radical que é consideravelmente menos reativo, devido ao menor potencial de oxidação em comparação ao radical $\bullet\text{OH}$ (ver Eq. 9 e 10) e, portanto, inibe o processo global de degradação do poluente (SINGH et al., 2019; YE et al., 2019; DIAO et al., 2018).



Figura 18 – Perfil da redução da cor da solução de corante tartrazina, mantendo fixo pH 3 e variando a dosagem de H_2O_2 (17, 34 e 51 μL)

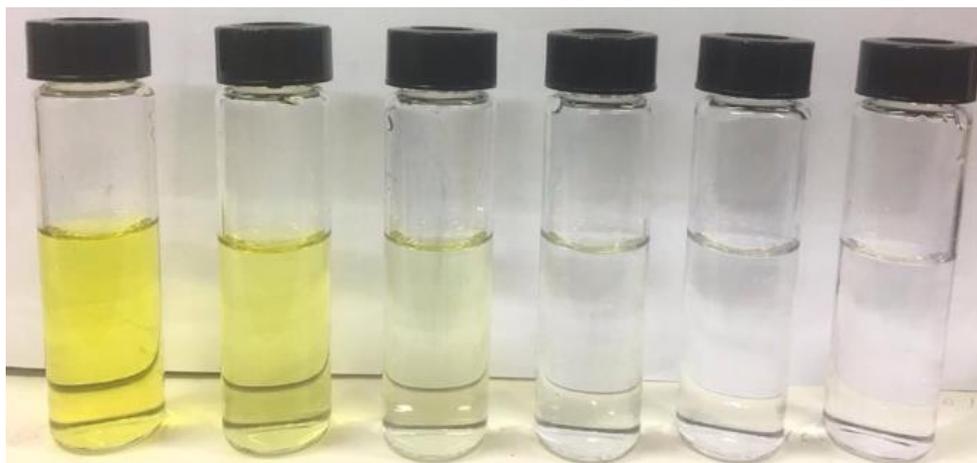


Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Por outro lado, a diminuição da dosagem de H_2O_2 (17 μL) também ocasionou na redução da eficiência do processo (ver Fig. 18). Essa menor remoção de cor da solução de corante tartrazina utilizando 17 μL de H_2O_2 pode ser devido ao fato de que uma quantidade muito pequena de H_2O_2 gera uma quantidade reduzida de radicais $\bullet\text{OH}$ (PHAN et al., 2019; PALAS; ERSÖZ; ATALAY, 2017).

Na Figura 19 é possível identificar a redução da cor da solução de corante tartrazina ao longo do tempo (PFF operando em: pH = 3 e dosagem de H_2O_2 = 34 μL). A primeira amostra (da esquerda para a direita) se refere a adsorção, a segunda ao tempo zero do PFF, as demais aos tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos de PFF, respectivamente.

Figura 19 – Redução da cor da solução de corante tartrazina ao longo do PFF



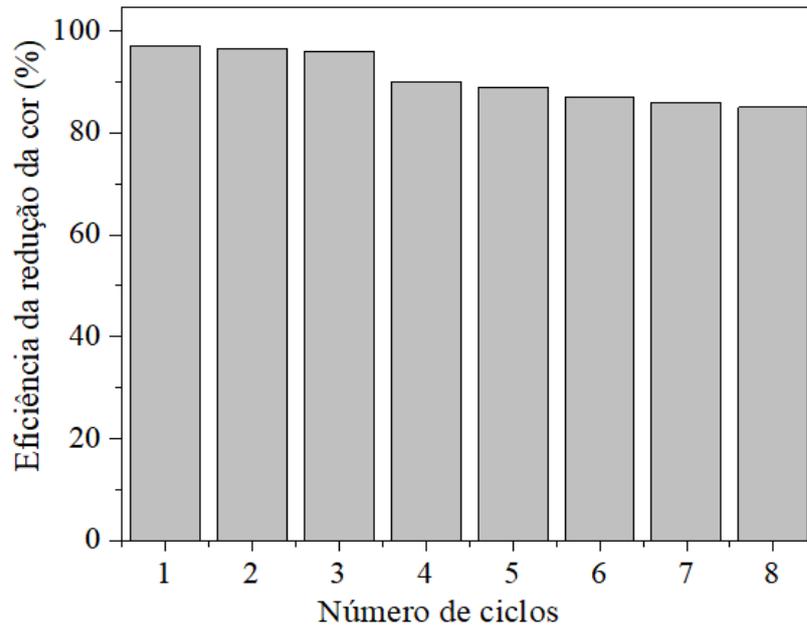
Fonte: Autor do trabalho, 2019.

5.5 EFICIÊNCIA DO RECICLO DO FOTOCATALISADOR SFO-10-PPY

Do ponto de vista das aplicações práticas a longo prazo, a capacidade de reciclo do material sintetizado é uma questão importante que deve ser considerada (CHENG et al., 2019). A eficiência do reciclo do fotocatalisador SFO-10-PPy foi investigada sob as condições ideais relatadas nas seções anteriores ($\text{pH} = 3$ e dosagem de $\text{H}_2\text{O}_2 = 34 \mu\text{L}$). Os resultados são apresentados na Figura 20. Foram realizados 8 reciclos, em que não foram observadas reduções significativas na eficiência de remoção de cor da solução de corante tartrazina. O ligeiro declínio na atividade catalítica após oito reciclos é provavelmente atribuído ao bloqueio de sítios ativos por intermediários de degradação (LI et al., 2016; LI et al., 2015).

O teste de lixiviação de ferro demonstrou que uma quantidade de ferro lixiviou para a solução após o último reciclo ($0,236 \text{ mg L}^{-1}$). Entretanto, o conteúdo lixiviado foi significativamente inferior ao valor máximo de ferro que pode estar contido nas águas residuais que é estabelecido pela legislação ambiental (15 mg L^{-1}) (CONAMA, 2011). Assim, após a realização do reciclo, é possível sugerir que o material produzido neste estudo, utilizado como fotocatalisador no PFF para a degradação de poluente orgânico a partir de solução aquosa, apresenta uma estabilidade satisfatória, indicando claramente a viabilidade de reutilização sem grandes perdas de atividade fotocatalítica.

Figura 20 – Teste de reciclo do compósito SFO-10-PPy

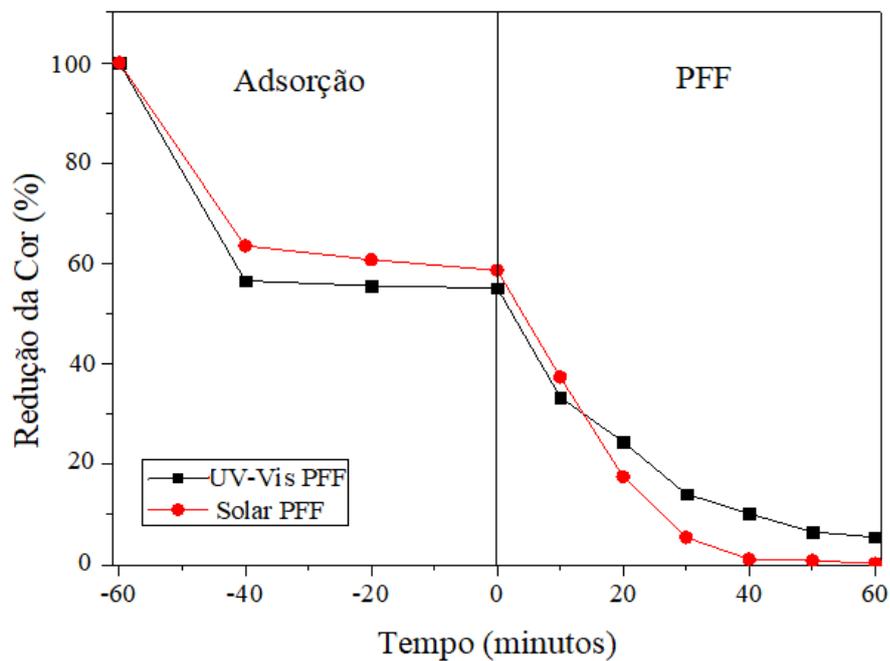


Fonte: Autor do trabalho, 2019.

5.6 COMPARAÇÃO ENTRE O PFF UV-Vis E SOLAR

Os resultados de descoloração do corante tartrazina sob luz UV-Vis e luz solar (sob as melhores condições de pH e H₂O₂) são demonstradas na Figura 21.

Figura 21 – Comparação da redução da cor através do PFF UV-Vis e solar



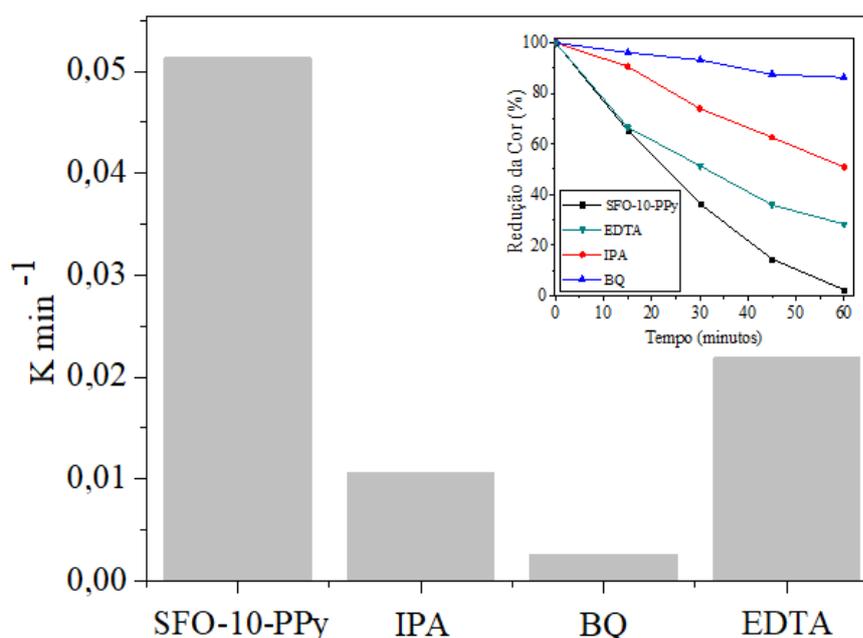
Fonte: Autor do trabalho, 2019.

A redução da cor foi eficiente tanto para luz artificial quanto para a luz solar. A redução da cor da solução de corante tartrazina sob a luz solar foi ligeiramente superior quando em comparação com a luz UV-Vis artificial. Isso pode estar relacionado a maior intensidade de radiação, que era em torno de 200 W m^{-2} sendo maior que a da luz UV-Vis artificial, que fica entre 116 a 119 W m^{-2} . Sendo assim, o PFF utilizando o fotocatalisador SFO-10-PPy pode ser empregado tanto com luz artificial, quanto solar.

5.7 MECANISMO PROPOSTO

Nas reações fotocatalíticas, muitos tipos de radicais fotoinduzidos podem ser gerados. Para estudar a natureza dos radicais de oxigênio responsáveis pela redução da cor da solução de corante tartrazina conduzida sob luz visível pelo composto SFO-10-PPy, foram realizados experimentos de captura de radicais. Foram adicionados BQ, IPA e EDTA como capturadores de radicais $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ e h^+ , respectivamente. Conforme pode ser observado na Figura 22, sem utilizar capturadores de radicais a eficiência de redução de cor chega a 98%. Essa eficiência diminui drasticamente ao utilizar capturadores de radicais $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$. A captura de h^+ não foi tão significativa na diminuição da eficiência do processo. Dessa forma, é possível dizer que tanto os radicais $\cdot\text{O}_2^-$ quanto os radicais $\cdot\text{OH}$ estão influenciando diretamente na redução da cor da solução de corante tartrazina no PFF.

Figura 22 – Cinética da reação com diferentes capturadores de radicais

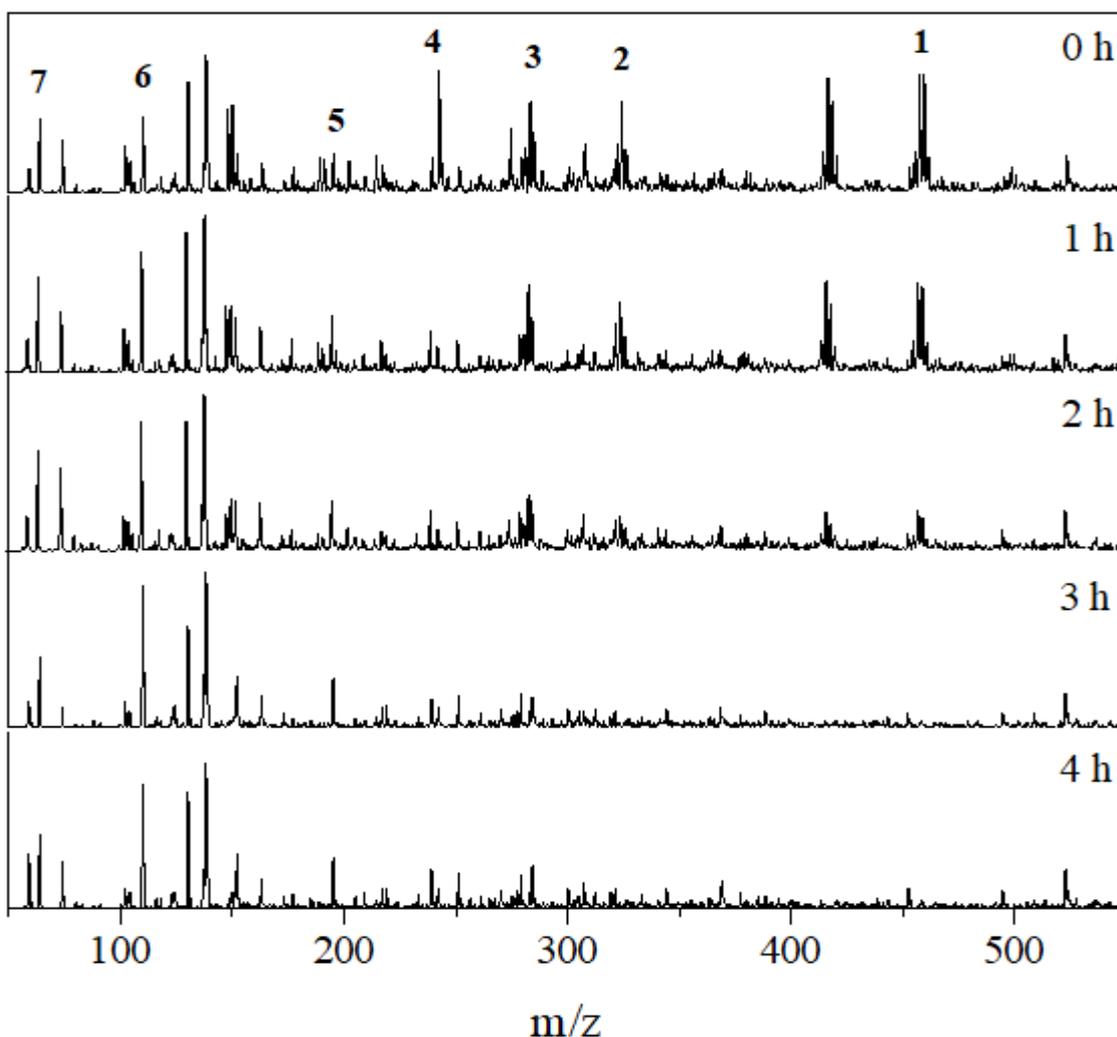


Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Resultados semelhantes a este foram encontrados nos estudos de Samakchi, Chaibakhsh e Moradi-Shoeili (2018), em que foi verificada uma diminuição da degradação do corante ácido azul 113 via PFF utilizando o fotocatalisador $\text{MoS}_2/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ de 99,36% para 40,0% e 85,6% capturando os radicais $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$, respectivamente. No trabalho de Chang e colaboradores (2018), foi observado que os radicais $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$ desempenharam um papel importante no processo de degradação do corante laranja de metila via PFF catalisado pelo composto $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$.

Através da análise da solução de corante por cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas foi possível identificar espécies intermediárias do PFF, ao utilizar SFO-10-PPy como composto fotocatalisador. Através da Figura 23 foi possível identificar a molécula do corante tartrazina e 6 fragmentos de massa inferior. Os fragmentos com suas respectivas massas estão identificados na Tabela 8.

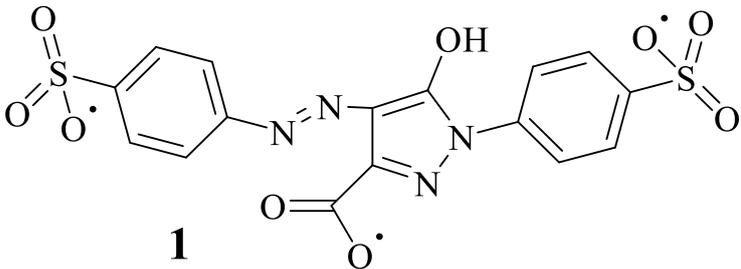
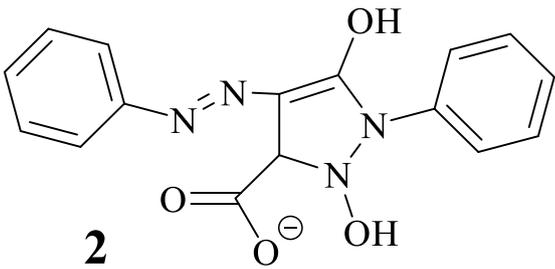
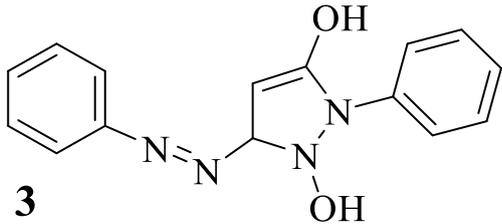
Figura 23 – Cromatogramas do corante tartrazina com diferentes tempos de reação

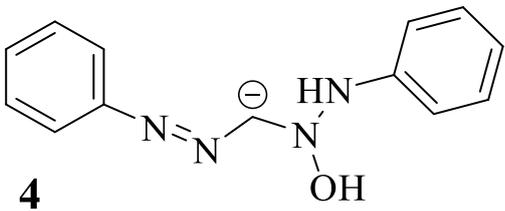
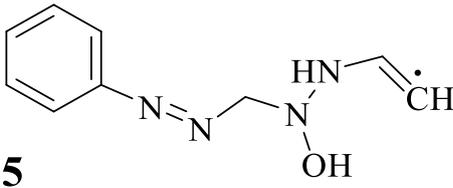
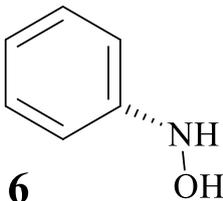
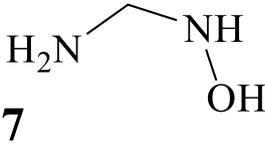


Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Na Figura 23, a molécula 1 é a do corante tartrazina na sua forma ionizada, com a perda de 3 íons sódio. A presença de fragmentos no cromatograma a 0 h pode ser atribuído ao processo de adsorção/dessorção realizado previamente à exposição da solução à radiação (ver Fig. 23). É possível observar ainda, que quanto maior o tempo de exposição da solução ao PFF, maior é a redução da quantidade de fragmentos de massas: 464,98; 325,09; 282,11 e 241,11 m/z (fragmentos 1, 2, 3 e 4, respectivamente) gerados, e isso é observado através da redução da intensidade de pico e formação de outras espécies de massas inferiores: 191,09; 109,05 e 62,05 m/z (fragmentos 5, 6 e 7, respectivamente). Isso indica que as moléculas intermediárias foram posteriormente convertidas em moléculas menores. Alguns fragmentos não foram possíveis de identificar, pois pode estar ocorrendo reação entre os intermediários.

Tabela 8 – Fragmentos e respectivas massas

Fragmento	m/z (Da)
 <p>1</p>	464,98
 <p>2</p>	325,09
 <p>3</p>	282,11

Fragmento	m/z (Da)
 <p>4</p>	241,11
 <p>5</p>	191,09
 <p>6</p>	109,05
 <p>7</p>	62,05

Fonte: Autor do trabalho, 2019.

Com base nesses resultados, foi proposto o mecanismo para esse PFF, como mostrado na Figura 24. Sob irradiação UV-Vis, o compósito SFO-10-PPy é foto excitado, e e^-/h^+ são formados na banda de condução (BC) e na banda de valência (BV), respectivamente. Os elétrons foto gerados reagem com O_2 para gerar o radical $\cdot O_2^-$. Por outro lado, o H_2O_2 reage com os elétrons foto gerados para gerar o radical $\cdot OH$ (SAMAKCHI; CHAIBAKHSH; MORADI-SHOEILI, 2018). Portanto, os radicais, como $\cdot O_2^-$ e $\cdot OH$, são os principais responsáveis pela degradação das moléculas do corante tartrazina e, assim, produzem fragmentos de massa menor degradando a molécula do corante. Dessa forma, o mecanismo proposto de degradação fotocatalítica do corante tartrazina usando o compósito SFO-10-PPy pode ser resumido da seguinte forma:

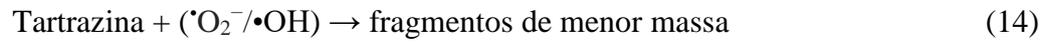
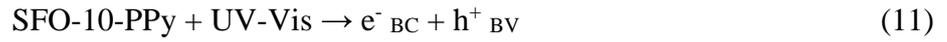
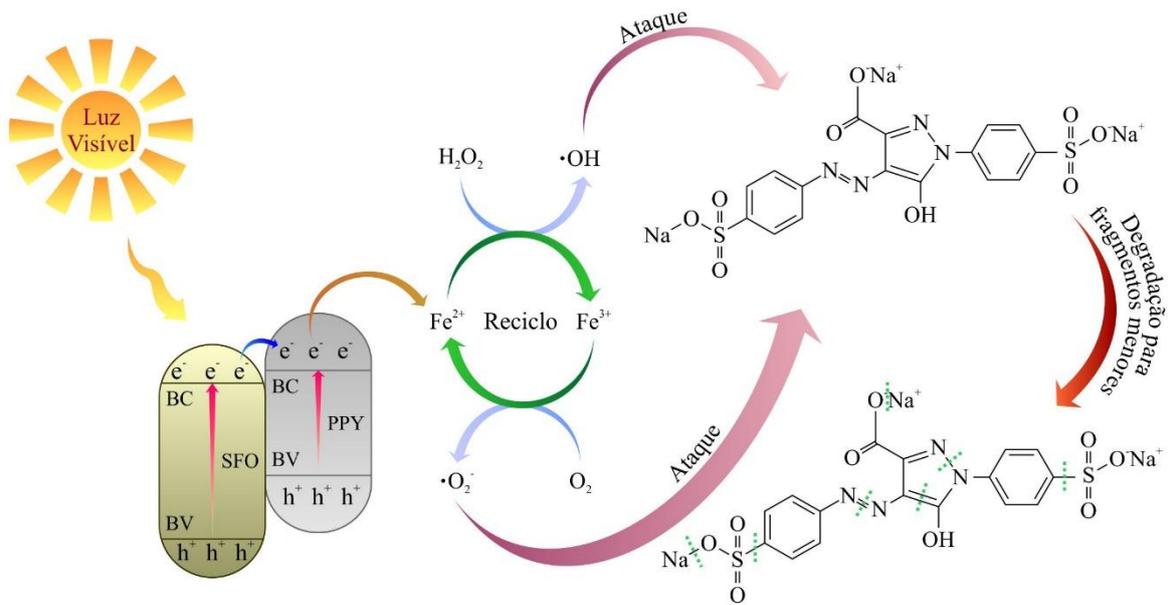


Figura 24 – Mecanismo proposto



Fonte: Autor do trabalho, 2019.

6 CONCLUSÕES

Analisando os objetivos propostos inicialmente neste trabalho e os resultados alcançados, podem-se chegar as seguintes conclusões:

A SFO foi sintetizada e posteriormente suportado no PPy em proporções de 5, 10 e 15%. Testes preliminares indicaram que a SFO-10-PPy possui maior eficiência de redução da cor da solução de corante tartrazina quando comparado com a SFO pura, SFO-5-PPy e SFO-15-PPy. A maior eficiência do compósito SFO-10-PPy em relação a SFO pura pode estar atrelada ao fato de que suportar o fotocatalisador evita a recombinação entre os pares e^-/h^+ e diminui o *band gap*. Suportar uma quantidade excessiva de SFO no PPy (SFO-15-PPy) pode suprimir os sítios ativos na superfície do PPy, causando defeitos e estes podem atuar como centros de recombinação entre os pares e^-/h^+ , o que explica a diminuição da atividade fotocatalítica de SFO-15-PPy. Por outro lado, quando a quantidade de SFO adicionada é inferior a 10% (SFO-5-PPy), a taxa de transferência de elétrons foto gerados é limitada devido ao baixo conteúdo.

A amostra do compósito de SFO-10-PPy foi caracterizada por XRD, isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , FT-IR, SEM, TEM, UV-Vis, NMR e AFM. As caracterizações confirmam a formação da SFO, o suporte desta no PPy e indicam que a SFO pode estar dentro dos poros de PPy, sugerindo a formação do compósito.

O Delineamento Composto Central Rotacional 2^2 e as análises estatísticas aplicadas nos dados experimentais ajudaram na averiguação das condições ótimas da variável resposta do PFF. pH = 3 e dosagem de $H_2O_2 = 34 \mu L$ demonstraram maior eficiência, removendo cerca de 98% da cor da solução de corante tartrazina em 60 minutos. Isto pode estar atrelado à formação de reagentes de Fenton em condição ácida (geração de radicais $\bullet OH$). E ainda, ao fato de que usando uma dosagem de H_2O_2 acima de $34 \mu L$ faz com que haja um excesso de H_2O_2 , que age como um capturador de radicais $\bullet OH$. Além disso, a geração de radicais $HO_2\bullet$ é iniciada, este radical que é consideravelmente menos reativo, devido ao menor potencial de oxidação em comparação ao radical $\bullet OH$. Por outro lado, utilizando uma dosagem de H_2O_2 menor de $34 \mu L$, gera uma pequena quantidade de radicais $\bullet OH$.

O reciclo do compósito SFO-10-PPy demonstrou que o material é estável, oferecendo elevadas eficiências após 8 reutilizações. Além disso, um teste de lixiviação de ferro demonstrou que $0,236 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro lixiviou para a solução após o reciclo, sendo menor que o valor estabelecido pela legislação ambiental (15 mg L^{-1}).

O PFF solar demonstrou eficiências semelhantes ao PFF UV-Vis, demonstrando que ambas irradiações podem ser aplicadas utilizando o compósito SFO-10-PPy. A captura de

radicais, confirmou que tanto os radicais $\cdot\text{O}_2^-$ quanto os radicais $\cdot\text{OH}$ estão influenciando diretamente no PFF. Após a análise de cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas verificou-se a degradação da molécula do corante para fragmentos de massas menores. Dessa forma, o mecanismo proposto, sugere que os radicais $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$ são os principais responsáveis pela degradação da molécula do corante tartrazina para fragmentos de menor massa e redução da cor da solução. Sendo assim, pode-se dizer que o compósito SFO-10-PPy é um promissor fotocatalisador para o PFF na redução de cor de soluções contendo poluentes orgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJMAL, A.; MAJEED, I.; MALIK, R. N.; IDRIS, H.; NADEEM, M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. **RSC ADVANCES**, v. 4, p.37003–37026, 2014
- ALBADARIN, A. B. et al. Mechanism analysis of tartrazine biosorption onto masau stones; a low cost by-product from semi-arid regions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 478–483, 1 set. 2017.
- ANCHIETA, C. G. et al. Rapid and facile preparation of zinc ferrite (ZnFe₂O₄) oxide by microwave-solvothermal technique and its catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton reaction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 141–147, 15 jun. 2015.
- AOUDJIT, L. et al. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 408–416, 15 fev. 2018.
- ARSHADNIA, I.; MOVAHEDI, M.; RASOULI, N. SnFe₂O₄/SnO₂/PANI magnetically separable photocatalyst for decolorization of two dye mixture in aqueous solution. **Surfaces and Interfaces**, v. 8, p. 91–96, 1 set. 2017.
- ATIA, A. A.; DONIA, A. M.; AL-AMRANI, W. A. Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 1, p. 55–62, 15 jul. 2009.
- AUGUSTO, T. DE M. et al. Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6545–6553, 1 out. 2018.
- BAHADORI, E. et al. Photo-activated degradation of tartrazine by H₂O₂ as catalyzed by both bare and Fe-doped methyl-imogolite nanotubes. **7th Czech-Italian-Spanish Symposium on Zeolites and Catalysis**, v. 304, p. 199–207, 15 abr. 2018.
- BAHRAMI, H. et al. Degradation of trichloroethylene by sonophotolytic-activated persulfate processes: Optimization using response surface methodology. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 1210–1218, 10 out. 2018.
- BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1629–S1638, 1 maio 2017.
- BASU, A.; SURESH KUMAR, G. Multispectroscopic and calorimetric studies on the binding of the food colorant tartrazine with human hemoglobin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 468–476, 15 nov. 2016.
- BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 15 set. 2008.

BI, N. et al. Visible-light-driven photocatalytic degradation of non-azo dyes over Ag₂O and its acceleration by the addition of an azo dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 3150–3160, 1 abr. 2018.

BIGLARIJOO, N. et al. Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, p. 150–160, 1 nov. 2016.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 15 jul. 2017.

BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1393–1421, 1 set. 2017.

BULGARIU, L. et al. The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p. 728–747, 15 fev. 2019.

BUZIO, R. et al. The contact mechanics of fractal surfaces. **Nature Materials**, v. 2, p. 233, 9 mar. 2003.

CHANG, F. et al. In-situ establishment of binary composites α -Fe₂O₃/Bi₁₂O₁₇/Cl₂ with both photocatalytic and photo-Fenton features. **Chemosphere**, v. 210, p. 257–266, 1 nov. 2018.

CHEKIR, N. et al. A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors. **Hydrogen Fuel Cell & Renewable Energy Techniques: The 8th International Conference on Renewable Energy (CIER-2015), 21-23 December 2015, Sousse, Tunisia**, v. 42, n. 13, p. 8948–8954, 30 mar. 2017.

CHEN, C.; FENG, H.; DENG, Y. Re-evaluation of sulfate radical based–advanced oxidation processes (SR-AOPs) for treatment of raw municipal landfill leachate. **Water Research**, v. 153, p. 100–107, 15 abr. 2019.

CHEN, F. et al. Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 138, n. 2, p. 139–146, 15 jan. 2001.

CHENG, M. et al. Prussian blue analogue derived magnetic Cu-Fe oxide as a recyclable photo-Fenton catalyst for the efficient removal of sulfamethazine at near neutral pH values. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, p. 865–876, 15 abr. 2019.

CLARIZIA, L. et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358–371, 15 jul. 2017.

CRUZ-RIZO, A. et al. Application of electro-Fenton/BDD process for treating tannery wastewaters with industrial dyes. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 296–302, 1 jan. 2017.

CUI, Y. et al. Construction of Bi₂O₃/g-C₃N₄ composite photocatalyst and its enhanced visible light photocatalytic performance and mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 203, p. 301–309, 12 set. 2018.

DA SILVA BRITO, G. F. et al. Evaluation of advanced oxidative processes in biodiesel wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 375, p. 85–90, 15 abr. 2019.

DA SILVEIRA SALLA, J. et al. A Novel application of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ particles prepared by solvothermal route as solar photo-Fenton catalyst. **Materials Letters**, v. 228, p. 160–163, 1 out. 2018.

DEMIR-DUZ, H. et al. Approaching zero discharge concept in refineries by solar-assisted photo-Fenton and photo-catalysis processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, p. 341–348, 5 jul. 2019.

DENG, F. et al. Preparation of conductive polypyrrole/ TiO_2 nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 395, p. 183–189, 5 fev. 2012.

DENIZ, F.; SAYGIDEGER, S. D. Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf. **Desalination**, v. 268, n. 1, p. 6–11, 1 mar. 2011.

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Advanced Oxidation Processes for Environmental Remediation**, v. 195, p. 93–99, 15 jun. 2017.

DIAO, Y. et al. Magnetic multi-metal co-doped magnesium ferrite nanoparticles: An efficient visible light-assisted heterogeneous Fenton-like catalyst synthesized from saprolite laterite ore. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 829–838, 15 fev. 2018.

DÍEZ, A. M. et al. Assessment of LED-assisted electro-Fenton reactor for the treatment of winery wastewater. **Intensification of Photocatalytic Processes for Niche Applications in the Area of Water, Wastewater and Air Treatment**, v. 310, p. 399–406, 15 fev. 2017.

EL ASHTOUKHY, E. S. Z. Removal of color and COD from aqueous solution containing dyes by electrocoagulation in a new cell. **Environmental engineering and management journal [s.l: s.n.]**, v. 13, p. 499–508, Mar. 2014.

EL MAALAM, K. et al. Magnetic properties of tin ferrites nanostructures doped with transition metal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 761–764, 15 fev. 2015.

FAISAL, M. et al. Polythiophene/mesoporous SrTiO_3 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity under visible light. **Separation and Purification Technology**, v. 190, p. 33–44, 8 jan. 2018.

FERNANDES, N. C. et al. Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests. **Chemico-Biological Interactions**, v. 291, p. 47–54, 1 ago. 2018.

GAN, P. P.; LI, S. F. Y. Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 351–363, 1 ago. 2013.

GAO, B. et al. Polypyrrole/ZnIn₂S₄ composite photocatalyst for enhanced mineralization of chloramphenicol under visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 349, p. 115–123, 1 dez. 2017.

GAO, F. et al. Preparation of polypyrrole/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance. **Particuology**, v. 26, p. 73–78, 1 jun. 2016.

GHASHGHAEI, E. et al. Nanostructured ternary composites of PPy/CNT/NiFe₂O₄ and PPy/CNT/CoFe₂O₄: Delineating and improving microwave absorption. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 9, p. 862–871, 1 set. 2018.

GILPAVAS, E. et al. Decolorization and mineralization of yellow 5 (E102) by UV/Fe²⁺/H₂O₂ process. Optimization of the operational conditions by response surface methodology. **International Symposium on Air & Water Pollution Abatement Catalysis (AWPAC) Volume 1 – Catalytic pollution control for stationary and mobile sources**, v. 18, n. 10, p. 1152–1160, 1 out. 2015.

GOLDSTEIN, S.; MEYERSTEIN, D.; CZAPSKI, G. The Fenton reagents. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 15, n. 4, p. 435–445, 1 out. 1993.

GONG, G. et al. Thickness effect on the stability of unipolar resistance switching in tin ferrite thin films. **Special Section on Nanostructure Physics and Materials Science at Center for Integrated Nanostructure Physics, Institute for Basic Science at Sungkyunkwan University**, v. 16, n. 9, p. 980–984, 1 set. 2016.

GOSCIANSKA, J.; MARCINIAK, M.; PIETRZAK, R. Ordered mesoporous carbons modified with cerium as effective adsorbents for azo dyes removal. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 236–245, 5 nov. 2015.

GUPTA, R. K.; GHOSH, K.; KAHOL, P. K. Structural and magnetic properties of epitaxial SnFe₂O₄ thin films. **Materials Letters**, v. 65, n. 14, p. 2149–2151, 31 jul. 2011.

GUPTA, R. K.; YAKUPHANOGLU, F. Epitaxial growth of tin ferrite thin films using pulsed laser deposition technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 39, p. 9523–9527, 29 set. 2011.

HABIBI-YANGJEH, A.; SHEKOFTEH-GOHARI, M. Novel magnetic Fe₃O₄/ZnO/NiWO₄ nanocomposites: Enhanced visible-light photocatalytic performance through p-n heterojunctions. **Separation and Purification Technology**, v. 184, p. 334–346, 31 ago. 2017.

HAN, H. et al. In-situ polymerization for PPy/g-C₃N₄ composites with enhanced visible light photocatalytic performance. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 4, p. 831–840, 1 abr. 2018.

HARRAZ, F. A. et al. Novel α -Fe₂O₃/polypyrrole nanocomposite with enhanced photocatalytic performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 299, p. 18–24, 15 fev. 2015.

HE, F. et al. Facile Approach to Synthesize g-PAN/g-C₃N₄ Composites with Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution Activity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 10, p. 7171–7179, 28 maio 2014.

HE, Z. et al. Fabrication of magnetically separable NiFe₂O₄/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ nanocomposites and excellent photocatalytic performance under visible light irradiation. **Optical Materials**, v. 88, p. 195–203, 1 fev. 2019.

HEIBATI, B. et al. Removal of noxious dye—Acid Orange 7 from aqueous solution using natural pumice and Fe-coated pumice stone. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 124–131, 25 nov. 2015.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 1 nov. 2016.

HURTADO, L. et al. Paracetamol mineralization by Photo Fenton process catalyzed by a Cu/Fe-PILC under circumneutral pH conditions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 373, p. 162–170, 15 mar. 2019.

JIA, M. et al. The application of Ag@PPy composite coating in the cathodic polarization antifouling. **Materials Letters**, v. 230, p. 283–288, 1 nov. 2018.

JIA, Y. et al. Magnetically separable sulfur-doped SnFe₂O₄/graphene nanohybrids for effective photocatalytic purification of wastewater under visible light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 447–457, 15 set. 2017.

JIA, Y.; RHEE, S. J.; LIU, C. Synthesis of magnetic recoverable g-C₃N₄/SnFe₂O₄ composite with enhanced visible light photocatalytic property. **Materials Letters**, v. 188, p. 338–342, 1 fev. 2017.

JIAO, Z. et al. Synthesis of Z-scheme g-C₃N₄/PPy/Bi₂WO₆ composite with enhanced visible-light photocatalytic performance. **Materials Research Bulletin**, v. 113, p. 241–249, 1 maio 2019.

KALANTARY, R. R. et al. Heterogeneous electro-Fenton process by Nano-Fe₃O₄ for catalytic degradation of amoxicillin: Process optimization using response surface methodology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4644–4652, 1 ago. 2018.

KAMRANIFAR, M.; ALLAHRESANI, A.; NAGHIZADEH, A. Synthesis and characterizations of a novel CoFe₂O₄@CuS magnetic nanocomposite and investigation of its efficiency for photocatalytic degradation of penicillin G antibiotic in simulated wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, p. 545–555, 15 mar. 2019.

KATSUMATA, H. et al. Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 2, p. 297–305, 15 mar. 2004.

KHELIFI, S.; AYARI, F. Modified bentonite for anionic dye removal from aqueous solutions. Adsorbent regeneration by the photo-Fenton process. **Comptes Rendus Chimie**, 17 jan. 2019.

KUMAR, M. S. et al. Treatment of ternary dye wastewater by hydrodynamic cavitation combined with other advanced oxidation processes (AOP's). **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p. 250–256, 1 jun. 2018.

- LAI, C. et al. Fabrication of novel magnetic MnFe_2O_4 /bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH. **Chemosphere**, v. 224, p. 910–921, 1 jun. 2019.
- 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, n. 1, p. 39–46, 1 jan. 2016.
- LI, L. et al. $\text{NaBiO}_3/\text{BiO}_2-x$ composite photocatalysts with post-illumination “memory” activity. **Materials Letters**, v. 234, p. 30–34, 1 jan. 2019.
- LI, N. et al. Facile preparation of magnetic mesoporous $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -CTAB composites for Cr(VI) adsorption and reduction. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 1376–1385, 1 jan. 2017a.
- LI, X. et al. Preparation of porous PPy/TiO₂ composites: Improved visible light photoactivity and the mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 480–489, 15 jan. 2014.
- LI, X. et al. Excellent photo-Fenton catalysts of Fe–Co Prussian blue analogues and their reaction mechanism study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 196–205, 1 dez. 2015.
- LI, X. et al. $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanocages derived from nanoscale metal–organic frameworks for removal of bisphenol A by activation of peroxydisulfate. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 788–799, 1 fev. 2016.
- LI, X. et al. Highly efficient advanced oxidation processes (AOPs) based on pre-magnetization Fe⁰ for wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 178, p. 49–55, 7 maio 2017b.
- LIANG, Y. et al. A $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{ppy-rGO}$ 3D structure hydrogel for efficient photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 466, p. 666–672, 1 fev. 2019.
- LÓPEZ, N. et al. Treatment of Diphenhydramine with different AOPs including photo-Fenton at circumneutral pH. **Emerging Advanced Oxidation Processes for the Elimination of Micro-Pollutants**, v. 318, p. 112–120, 15 jun. 2017.
- LUO, D.; KANG, Y. Synthesis and characterization of novel $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composite photocatalysts. **Materials Letters**, v. 225, p. 17–20, 15 ago. 2018.
- LUO, M. et al. In-situ polymerization of PPy/cellulose composite sponge with high elasticity and conductivity for the application of pressure sensor. **Composites Communications**, v. 6, p. 68–72, 1 dez. 2017.
- MA, Q. et al. Synthesis of magnetic $\text{CuO}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite and its high activity for degradation of levofloxacin by activation of persulfate. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 848–860, 15 mar. 2019.
- MANIKANDAN, V. et al. Effect of sintering temperature on Structural and Dielectric properties of Sn substituted CuFe_2O_4 Nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 423, p. 250–255, 1 fev. 2017.

MANIKANDAN, V. et al. Fabrication of tin substituted nickel ferrite (Sn-NiFe₂O₄) thin film and its application as opto-electronic humidity sensor. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 272, p. 267–273, 1 abr. 2018.

MANSOURI, L. et al. A comparative study on ozone, hydrogen peroxide and UV based advanced oxidation processes for efficient removal of diethyl phthalate in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 363, p. 401–411, 5 fev. 2019.

MARTÍNEZ-LÓPEZ, S. et al. Pulsed light for a cleaner dyeing industry: Azo dye degradation by an advanced oxidation process driven by pulsed light. **Journal of Cleaner Production**, v. 217, p. 757–766, 20 abr. 2019.

MIRZAEI, A. et al. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665–688, 1 maio 2017.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; KOOSHAIAN, S. Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 2, p. 249–257, 1 jan. 2007.

MOREIRA, F. C. et al. Remediation of a winery wastewater combining aerobic biological oxidation and electrochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 75, p. 95–108, 15 maio 2015.

MOSSMANN, A. et al. Preparation of polyethylene-supported zero-valent iron buoyant catalyst and its performance for Ponceau 4R decolorization by photo-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 102963, 1 abr. 2019.

NAAMA, S. et al. Enhancement of the tartrazine photodegradation by modification of silicon nanowires with metal nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 76, p. 317–326, 1 abr. 2016.

NADUMANE, A. et al. Sunlight photocatalytic performance of Mg-doped nickel ferrite synthesized by a green sol-gel route. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, 26 dez. 2018.

NASERI, M. G. et al. Simple preparation and characterization of nickel ferrite nanocrystals by a thermal treatment method. **Powder Technology**, v. 212, n. 1, p. 80–88, 15 set. 2011.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 65, p. 201–222, 1 mar. 2018.

NEAMȚU, M.; CATRINESCU, C.; KETTRUP, A. Effect of dealumination of iron(III)-exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, n. 3, p. 149–157, 10 ago. 2004.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 1 abr. 2018.

NÚÑEZ, J. et al. Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. **Journal of Hazardous Materials**, 6 mar. 2019.

OANCEA, P.; MELTZER, V. Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous medium. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 6, p. 990–994, 1 nov. 2013.

OANCEA, P.; MELTZER, V. Kinetics of tartrazine photodegradation by UV/H₂O₂ in aqueous solution. **Chemical Papers**, v. 68, n. 1, p. 105–111, 1 jan. 2014.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 157–178, 1 dez. 2010.

OLADIPO, A. A.; IFEBAJO, A. O.; GAZI, M. Magnetic LDH-based CoO–NiFe₂O₄ catalyst with enhanced performance and recyclability for efficient decolorization of azo dye via Fenton-like reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, p. 243–252, 1 abr. 2019.

OTURAN, M.; AARON, J.-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. [s.l.: s.n.]. v. 44, dez. 2014.

PALAS, B.; ERSÖZ, G.; ATALAY, S. Photo Fenton-like oxidation of Tartrazine under visible and UV light irradiation in the presence of LaCuO₃ perovskite catalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 270–282, 1 out. 2017.

PANDA, N.; SAHOO, H.; MOHAPATRA, S. Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃–SiO₂ composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 359–365, 15 jan. 2011.

PESTANA, S.; MOREIRA, M.; OLEJ, B. Safety of ingestion of yellow tartrazine by double-blind placebo controlled challenge in 26 atopic adults. **Allergologia et Immunopathologia**, v. 38, n. 3, p. 142–146, 1 maio 2010.

PHAN, T. T. N. et al. Enhanced removal of organic using LaFeO₃-integrated modified natural zeolites via heterogeneous visible light photo-Fenton degradation. **Journal of Environmental Management**, v. 233, p. 471–480, 1 mar. 2019.

POSSETTO, D. et al. Bioallethrin degradation by photo-Fenton process in acetonitrile/water and aqueous β-cyclodextrin solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 365, p. 103–109, 1 out. 2018.

RAHMATI, M. et al. Effect of different alumina supports on performance of cobalt Fischer-Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 359, p. 92–100, 1 mar. 2018.

RAI, P. et al. Synthesis and characterization of a novel SnFe₂O₄@activated carbon magnetic nanocomposite and its effectiveness in the removal of crystal violet from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, Part A, p. 2281–2291, 1 dez. 2015.

RAMAN, C. D.; KANMANI, S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 177, p. 341–355, 15 jul. 2016.

RAY, S. K.; DHAKAL, D.; LEE, S. W. Insight into sulfamethoxazole degradation, mechanism, and pathways by AgBr-BaMoO₄ composite photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 364, p. 686–695, 1 set. 2018.

RECK, I. M. et al. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 85–97, 10 jan. 2018.

RIAZ, U.; ASHRAF, S. M.; KASHYAP, J. Enhancement of photocatalytic properties of transitional metal oxides using conducting polymers: A mini review. **Materials Research Bulletin**, v. 71, p. 75–90, 1 nov. 2015.

ROY, K.; MOHOLKAR, V. S. Sulfadiazine degradation using hybrid AOP of heterogeneous Fenton/persulfate system coupled with hydrodynamic cavitation. **Chemical Engineering Journal**, 19 mar. 2019.

SAHNOUN, S. et al. Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. **Advances in catalytic reactivity and specific mechanisms of nanostructured catalysts – Memorial issue in honor of François Gault / Progrès en réactivité catalytique et mécanismes spécifiques aux catalyseurs nanostructurés – En mémoire de François Gault**, v. 21, n. 3, p. 391–398, 1 mar. 2018.

SAHNOUN, S.; BOUTAHALA, M. Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1345–1353, 15 jul. 2018.

SAHU, O.; SINGH, N. 13 - Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater. In: SHAHID-UL-ISLAM; BUTOLA, B. S. (Eds.). . **The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2019. p. 367–416.

SALEH, R.; TAUFIK, A. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron(II,III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe₃O₄/ZnO/graphene) composites. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 563–573, 8 fev. 2019.

SAMAKCHI, S.; CHAIBAKHSH, N.; MORADI-SHOEILI, Z. Synthesis of MoS₂/MnFe₂O₄ nanocomposite with highly efficient catalytic performance in visible light photo-Fenton-like process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p. 420–428, 1 dez. 2018.

SANGARESWARI, M.; MEENAKSHI SUNDARAM, M. Development of efficiency improved polymer-modified TiO₂ for the photocatalytic degradation of an organic dye from wastewater environment. **Applied Water Science**, v. 7, n. 4, p. 1781–1790, 1 jul. 2017.

SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174–175, p. 277–292, 1 set. 2015.

SHARMA, P. K. et al. Photoelectrocatalytic degradation of vesicant agent using Eu/ZnO/pPy nanocomposite. **Environmental Pollution**, v. 246, p. 491–500, 1 mar. 2019.

SHI, X. et al. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent - Fe₂GeS₄ nanoparticle. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, p. 182–189, 5 jul. 2018.

SHIRMARDI, A. et al. Enhanced photocatalytic performance of ZnSe/PANI nanocomposites for degradation of organic and inorganic pollutants. **Applied Surface Science**, v. 462, p. 730–738, 31 dez. 2018.

SHOKRI, A.; SHAYESTEH, S. F.; BOUSTANI, K. The role of Co ion substitution in SnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles: Study of structural, vibrational, magnetic and optical properties. **Ceramics International**, 29 ago. 2018.

SILVESTRI, S. et al. Synthesis of PPy-ZnO composite used as photocatalyst for the degradation of diclofenac under simulated solar irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 375, p. 261–269, 15 abr. 2019.

SINGH, J. et al. Synthesis of Fe₂O₃/TiO₂ monoliths for the enhanced degradation of industrial dye and pesticide via photo-Fenton catalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 376, p. 32–42, 1 maio 2019.

SIVAGAMI, K.; SAKTHIVEL, K. P.; NAMBI, I. M. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3656–3663, 1 jun. 2018.

SIVARAM, N. M.; GOPAL, P. M.; BARIK, D. Chapter 4 - Toxic Waste From Textile Industries. In: BARIK, D. (Ed.). **Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2019. p. 43–54.

SOARES, P. A. et al. Remediation of a synthetic textile wastewater from polyester-cotton dyeing combining biological and photochemical oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 450–462, 1 jan. 2017.

SRUTHI, T. et al. Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 210, p. 38–43, 1 nov. 2018.

SU, J. et al. Construction of heterojunction ZnFe₂O₄/ZnO/Ag by using ZnO and Ag nanoparticles to modify ZnFe₂O₄ and its photocatalytic properties under visible light. **Materials Chemistry and Physics**, v. 219, p. 22–29, 1 nov. 2018.

SUN, L. et al. Preparation of Au catalysts supported on core-shell SiO₂/polypyrrole composites with high catalytic performances in the reduction of 4-nitrophenol. **Synthetic Metals**, v. 248, p. 20–26, 1 fev. 2019.

TEKIN, G.; ERSÖZ, G.; ATALAY, S. Visible light assisted Fenton oxidation of tartrazine using metal doped bismuth oxyhalides as novel photocatalysts. **Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 441–450, 15 dez. 2018.

THIAM, A. et al. Two-step mineralization of Tartrazine solutions: Study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 116–125, 5 maio 2014.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, 1 jan. 2012.

VERMA, M.; HARITASH, A. K. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102886, 1 fev. 2019.

VILARDI, G. et al. Fenton oxidation and chromium recovery from tannery wastewater by means of iron-based coated biomass as heterogeneous catalyst in fixed-bed columns. **Chemical Engineering Journal**, v. 351, p. 1–11, 1 nov. 2018.

VILARDI, G.; DI PALMA, L.; VERDONE, N. On the critical use of zero valent iron nanoparticles and Fenton processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 109–122, 1 abr. 2018.

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 103–112, 20 abr. 2018.

WANG, T. et al. An integration of photo-Fenton and membrane process for water treatment by a PVDF@CuFe₂O₄ catalytic membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 572, p. 419–427, 15 fev. 2019a.

WANG, Z. et al. Removal of COD from landfill leachate by advanced Fenton process combined with electrolysis. **Advanced Electrochemical Technologies for Environmental Applications**, v. 208, p. 3–11, 8 jan. 2019b.

WU, W. et al. Enhanced electrochemical performances of organ-like Ti₃C₂ MXenes/polypyrrole composites as supercapacitors electrode materials. **Ceramics International**, v. 45, n. 6, p. 7328–7337, 15 abr. 2019.

WU, X.; NAN, Z. Degradation of rhodamine B by a novel Fe₃O₄/SiO₂ double-mesoporous-shelled hollow spheres through photo-Fenton process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 227, p. 302–312, 1 abr. 2019.

XIA, Y. et al. Superiority of graphene over carbon analogs for enhanced photocatalytic H₂-production activity of ZnIn₂S₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 344–352, 5 jun. 2017.

XU, Q. et al. COD removal from biologically stabilized landfill leachate using Advanced Oxidation Processes (AOPs). **Process Safety and Environmental Protection**, v. 120, p. 278–285, 1 nov. 2018.

XU, X. et al. Magnetically recoverable Bi₂WO₆-Fe₃O₄ composite photocatalysts: Fabrication and photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 521–531, 15 ago. 2012.

XU, Y. et al. Novel broad spectrum light responsive PPy/hexagonal-SnS₂ photocatalyst for efficient photoreduction of Cr(VI). **Materials Research Bulletin**, v. 112, p. 226–235, 1 abr. 2019.

YE, Y. et al. Photocatalytic, Fenton and photo-Fenton degradation of RhB over Z-scheme g-C₃N₄/LaFeO₃ heterojunction photocatalysts. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 82, p. 14–24, 1 ago. 2018.

YE, Z. et al. Mineralization of pentachlorophenol by ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton process at mild pH. **Chemosphere**, v. 217, p. 475–482, 1 fev. 2019.

ZHANG, A.; ZHU, L.; NAN, Z. Ni-doped Fe₃O₄ nanoparticles coupled with SnS₂ nanosheets as 0D/2D heterogeneous catalyst for photo-Fenton reaction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 224, p. 156–168, 15 fev. 2019.

ZHANG, C. et al. A new type of continuous-flow heterogeneous electro-Fenton reactor for Tartrazine degradation. **Separation and Purification Technology**, 9 maio 2018.

ZHANG, J. et al. One-pot preparation of ternary reduced graphene oxide nanosheets/Fe₂O₃/polypyrrole hydrogels as efficient Fenton catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 130–138, 1 nov. 2017.

ZHANG, L.; YUE, Y. Influence of waste glass powder usage on the properties of alkali-activated slag mortars based on response surface methodology. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 527–534, 30 ago. 2018.

ZHANG, S. et al. Synthesis and photoactivity of CdS photocatalysts modified by polypyrrole. **12th CHEC**, v. 37, n. 17, p. 13030–13036, 1 set. 2012.

ZHANG, Y. Model selection: A Lagrange optimization approach. **Journal of Statistical Planning and Inference**, v. 139, n. 9, p. 3142–3159, 1 set. 2009.

ZHANG, Y. et al. Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A using Fe₃O₄@β-CD/rGO composite: Synergistic effect, principle and way of degradation. **Environmental Pollution**, v. 244, p. 93–101, 1 jan. 2019.

ZHOU, F.-C. et al. Synthesis of SnFe₂O₄ as a novel anode material for lithium-ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 296, p. 163–167, 15 nov. 2016.

ZHOU, Q.; SHI, G. Conducting Polymer-Based Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 9, p. 2868–2876, 9 mar. 2016.

ZHU, Y. et al. TiO₂/Schwertmannite nanocomposites as superior co-catalysts in heterogeneous photo-Fenton process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 80, p. 208–217, 1 jun. 2019.