

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

Bárbara Machado Zimmermann

**UTILIZAÇÃO DE UMA BENTONITA TRATADA TERMICAMENTE
COMO CATALISADOR FOTO-FENTON PARA A DEGRADAÇÃO DE
CORANTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Santa Maria, RS
2018

Bárbara Machado Zimmermann

**UTILIZAÇÃO DE UMA BENTONITA TRATADA TERMICAMENTE COMO
CATALISADOR FOTO-FENTON PARA A DEGRADAÇÃO DE CORANTES EM
SOLUÇÕES AQUOSAS**

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto
Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Santa Maria, RS

2018

Bárbara Machado Zimmermann

**UTILIZAÇÃO DE UMA BENTONITA TRATADA TERMICAMENTE COMO
CATALISADOR FOTO-FENTON PARA A DEGRADAÇÃO DE CORANTES EM
SOLUÇÕES AQUOSAS**

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

Aprovado em 22 de março de 2018:

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

Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)
(Coorientador)

Delmira Beatriz Wolff, Dra. (UFSM)

William Leonardo da Silva, Dr. (UNIFRA)

Santa Maria, RS
2018

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar e fortalecer em todos os momentos.

À minha família pelo apoio e compreensão.

Ao professor Dr. Edson Luiz Foletto pela orientação e confiança em mim depositada.

Ao professor Dr. Guilherme Luiz Dotto pela coorientação e disposição em me atender.

Aos colegas pela amizade, pelos momentos de descontração, apoio e trocas de conhecimento.

À Química Mariana Bassaco pela realização das análises de caracterização do material.

Ao colega Enrique Chaves Peres por todo o suporte no planejamento experimental.

Ao Núcleo de Análises e Pesquisas Orgânicas (NAPO) da UFSM pela realização do LC-MS e à Dra. Siara Silvestri pela identificação dos compostos.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) da FURG pela realização do MEV-EDS.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e à todos os professores e funcionários que contribuíram na minha formação.

À CAPES pelo incentivo financeiro.

“Para cultivar a sabedoria é preciso força interior. Sem crescimento interno é difícil conquistar a autoconfiança e a coragem necessárias. Sem elas, nossa vida se complica. O impossível torna-se possível com a força de vontade”.

(Dalai Lama)

RESUMO

UTILIZAÇÃO DE UMA BENTONITA TRATADA TERMICAMENTE COMO CATALISADOR FOTO-FENTON PARA A DEGRADAÇÃO DE CORANTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS

AUTORA: Bárbara Machado Zimmermann
ORIENTADOR: Edson Luiz Foletto

A presença de compostos tóxicos orgânicos e inorgânicos nas águas superficiais é um dos grandes problemas de poluição ambiental. As indústrias têxteis geram uma grande quantidade de efluentes contendo corantes orgânicos, como a Rodamina B e o Azul de Metileno. Estes apresentam toxicidade, propriedades mutagênicas e carcinogênicas, além de baixa biodegradabilidade. Assim, comprometem significativamente o equilíbrio do ecossistema aquático e a saúde pública, havendo a necessidade de tratamento prévio dos efluentes. Desta forma, o objetivo principal deste trabalho consistiu na descoloração e degradação por reação foto-Fenton heterogêneo dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno a partir de soluções aquosas utilizando como catalisador uma bentonita tratada termicamente a 200°C. O catalisador foi caracterizado por DRX, isoterma de adsorção e dessorção de N₂, distribuição do tamanho dos poros, área de superfície, volume e tamanho dos poros, FTIR e MEV-EDS. A avaliação da atividade fotocatalítica do material utilizando Rodamina B como contaminante foi examinada sob condições constantes de pH e massa do catalisador. A lixiviação de ferro foi avaliada por espectroscopia de absorção atômica. Para avaliar os efeitos da variação do pH e da massa do catalisador sobre a taxa de descoloração do corante Azul de Metileno foi realizado o planejamento experimental DCCR (2²). A temperatura experimental foi a ambiente para ambos os trabalhos. Verificou-se que a bentonita possui estrutura mesoporosa, área de superfície correspondente a 99,18m².g⁻¹ e tamanho de poros de 5,55nm. Para as condições estudadas, os resultados demonstraram uma significativa descoloração e degradação dos corantes. Para 30, 65 e 100mg.L⁻¹ do corante Rodamina B a descoloração atingiu, respectivamente, 94%, 67% e 56% e a degradação parcial foi comprovada através do LC-MS, ambas em 300min de reação. O catalisador mostrou-se um material com alta estabilidade, visto que a concentração final de ferro na solução foi de 1,71mg.L⁻¹. Através do DCCR 2² foi possível otimizar as condições operacionais, constatando-se que o ponto ótimo foi em pH = 2,4 e m = 0,02g, alcançando uma eficiência de descoloração do corante Azul de Metileno equivalente a 93,9%, em 180min de reação foto-Fenton, para uma concentração inicial de 50mg.L⁻¹. Para estas mesmas condições, a sua degradação ocorreu de forma parcial, visto que houve a redução da presença do corante na solução e a transformação deste em produtos intermediários. Desta forma, a bentonita tratada pode ser considerada um catalisador promissor na reação heterogênea foto-Fenton para a descoloração e degradação de corantes orgânicos em solução aquosa.

Palavras-chave: Argila bentonita tratada termicamente. Catalisador heterogêneo. Corantes. Reação foto-Fenton. Tratamento de efluentes industriais.

ABSTRACT

USE OF A THERMALLY TREATED BENTONITE AS A PHOTO-FENTON CATALYST FOR THE DEGRADATION IN AQUEOUS SOLUTIONS

AUTHOR: Bárbara Machado Zimmermann

ADVISOR: Edson Luiz Foletto

The presence of toxic organic and inorganic compounds in surface waters is one of the major environmental pollution problems. The textile industries generate a large amount of effluents containing organic dyes, such as Rhodamine B and Methylene Blue. These present toxicity, mutagenic and carcinogenic properties, as well as low biodegradability. Thus, they significantly compromise the equilibrium of the aquatic ecosystem and public health, with the need for pretreatment of effluents. Thus, the main objective of this work was the discoloration and degradation by heterogeneous photo-Fenton reaction of the dyes Rhodamine B and Methylene Blue from aqueous solutions using as a catalyst a thermally treated bentonite at 200°C. The catalyst was characterized by XRD, adsorption and desorption isotherm of N₂, pore size distribution, surface area, volume and pore size, FTIR and SEM-EDS. The evaluation of the photocatalytic activity of the material using Rhodamine B as contaminant was examined under constant conditions of pH and mass of the catalyst. Iron leaching was evaluated by atomic absorption spectroscopy. To evaluate the effects of pH variation and catalyst mass on the Methylene Blue dye discoloration rate, the RCCD experimental design was performed (2²). The experimental temperature was the ambient for both works. It was verified that the bentonite has a mesoporous structure, surface area corresponding to 99.18m².g⁻¹ and pore size of 5.55nm. For the conditions studied, the results showed a significant discoloration and degradation of the dyes. For 30, 65 and 100mg.L⁻¹ of the Rhodamine B dye the discoloration reached, respectively, 94%, 67% and 56% and the partial degradation was proved through LC-MS, both in 300 minutes of reaction. The catalyst showed to be a highly stable material, since the iron final concentration in the solution was 1.71mg.L⁻¹. Through RCCD 2², it was possible to optimize the operational conditions. The optimal point was at pH = 2.4 and m = 0.02g, achieving a decolorization efficiency of the methylene blue dye equivalent to 93.9%, in the time of 180 minutes of photo-Fenton reaction, for an initial concentration of 50mg.L⁻¹. For these same conditions, its degradation occurred partially, because the presence of the dye in the solution was reduced and occurred its transformation into intermediate products. Thus, the treated bentonite can be considered a promising catalyst in the heterogeneous photo-Fenton reaction for the discoloration and degradation of organic dyes in aqueous solution.

Keywords: Dyes. Heterogeneous catalyst. Industrial wastewater treatment. Photo-Fenton reaction. Thermally treated bentonite clay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático da estrutura tridimensional da esmectita.....	19
Figura 2 - Estrutura Molecular da Rodamina B.	24
Figura 3 - Estrutura Molecular do Azul de Metileno.....	25
Figura 4 - Difratoograma de raios-X da bentonita tratada.	32
Figura 5 - Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio da bentonita tratada.	33
Figura 6 - Curva de distribuição do tamanho dos poros da bentonita tratada.	34
Figura 7 - FTIR da bentonita tratada.	35
Figura 8 - MEV (x300) (a), (x1000) (b), (x3000) (c) e EDS (d) da bentonita tratada..	36
Figura 9 - Comparação da eficiência da bentonita natural e tratada para a descoloração da Rodamina B. Condições experimentais: Concentração inicial da Rodamina B = 50mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 5,8mmol.L ⁻¹ ; pH = 2,9; concentração dos catalisadores = 0,1g.L ⁻¹	38
Figura 10 - Reação foto-Fenton sob luz visível para diferentes concentrações do corante Rodamina B. Condições experimentais: Concentração da bentonita tratada = 0,1 g.L ⁻¹ ; pH = 2,9.....	39
Figura 11 - Proposta da fragmentação em massa dos metabólitos oriundos da decomposição do corante Rodamina B de acordo com a LC-MS.....	40
Figura 12 - Valores preditos e observados para eficiência de descoloração do Azul de Metileno através do processo foto-Fenton.	43
Figura 13 - Diagrama de Pareto para o DCCR.....	44
Figura 14 - Superfície de Resposta para a eficiência de descoloração do Azul de Metileno em função das variáveis estudadas.....	46
Figura 15 - Proposta da fragmentação em massa dos metabólitos oriundos da decomposição do corante Azul de Metileno de acordo com a LC-MS.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas dos processos oxidativos avançados.	15
Tabela 2 - Principais reações dos processos oxidativos avançados.	16
Tabela 3 -Exemplos de aplicação de argilas nos processos oxidativos avançados e seu desempenho na remoção e degradação de compostos.	21
Tabela 4 - Valores codificados das variáveis estudadas no DCCR 2 ²	30
Tabela 5 - Características da bentonita tratada conforme métodos BET e BJH.	34
Tabela 6- Matriz do DCCR e respostas experimental e do modelo para a eficiência de descoloração do Azul de Metileno no processo foto-Fenton.	42
Tabela 7 - ANOVA para o modelo.	45
Tabela 8- Influência dos parâmetros na eficiência de descoloração via processo foto Fenton.	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVO	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES COLORIDOS	14
3.1.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	15
3.1.2 Processo Fenton e foto-Fenton	17
3.2. ARGILA BENTONITA	19
3.3 CORANTES	23
3.3.1 Rodamina B	23
3.3.2 Azul de Metileno	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 MATERIAIS	26
4.1.1 Reagentes	26
4.1.2 Equipamentos	26
4.1.3 Reagentes	26
4.1.4 Equipamentos	26
4.2. MÉTODOS	27
4.2.1 Tratamento térmico da bentonita	27
4.2.2 Caracterização do catalisador bentonita tratada	27
4.2.3 Quantificação dos corantes	28
4.2.4 Descoloração e fotodegradação da Rodamina B e lixiviação de Ferro	28
4.2.5 Descoloração e fotodegradação do Azul de Metileno	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA TRATADA	32
5.2 DESCOLORAÇÃO VIA REAÇÃO FOTO-FENTON DO CORANTE RODAMINA B	37
5.3 DEGRADAÇÃO VIA REAÇÃO FOTO-FENTON DO CORANTE RODAMINA B	39
5.4 LIXIVIAÇÃO DE FERRO NA REAÇÃO FOTO-FENTON	41
5.5 DESCOLORAÇÃO VIA FOTO-FENTON DO CORANTE AZUL DE METILENO	41
5.6 DEGRADAÇÃO VIA FOTO-FENTON DO CORANTE AZUL DE METILENO	47
6 CONCLUSÃO	50
7 TRABALHOS FUTUROS	52
REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

A poluição das águas é ocasionada pela presença de compostos tóxicos orgânicos e inorgânicos, os quais podem causar efeitos adversos sobre o meio ambiente, a vida aquática e a saúde humana (SOON e HAMEED, 2011). O crescimento acelerado da população e da indústria têm acarretado grande impacto ambiental devido ao tratamento inadequado dos efluentes (CHEN et al., 2013; SOON e HAMEED, 2011).

As indústrias que utilizam corantes em seus processos produtivos, como as têxteis, de couro, papel e de plásticos, consomem grande volume de água, gerando uma expressiva quantidade de efluente colorido (RAFATULLAH et al., 2010). Não obstante, pelo fato de muitos destes compostos serem tóxicos e apresentarem propriedades mutagênicas e carcinogênicas, sua presença nas águas torna-se uma ameaça à saúde pública e ao meio ambiente (KASSALE et al., 2015; SUTEU e BILBA, 2005).

A natureza sintética e a presença de um grande número de anéis aromáticos na estrutura molecular fazem dos corantes compostos com uma elevada estabilidade química e de difícil biodegradação (ARAUJO, 2008; NGUYEN e JUANG, 2013). Desta forma, os tratamentos convencionais de efluentes coloridos, como físico-químicos e biológicos, não têm apresentado boa eficiência (ARAUJO, 2008). Portanto, a aplicação de uma tecnologia adequada para o tratamento de efluentes torna-se necessária para minimizar o impacto e a poluição ambiental.

Neste contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) tornam-se uma proposta atraente, pois formam o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$), o qual é altamente reativo e capaz de degradar poluentes orgânicos resistentes (WU et al., 2016). Dentre estes processos, a reação de Fenton heterogênea tem sido largamente aplicada devido a utilização de catalisadores sólidos à base de ferro, os quais poderão ser recuperados do meio reacional e reutilizados no tratamento (MUNOZ et al., 2015).

A fim de elevar a eficiência das reações de oxidação, faz-se o uso também de uma fonte luminosa, passando o processo a se chamar foto-Fenton (XU et al., 2014). Assim, o processo foto-Fenton envolve a reação entre peróxido de hidrogênio (agente oxidante), íons de ferro e fonte de luz (BILA, AZEVEDO e DEZOTTI, 2008).

A argila bentonita é um material de baixo custo, de alta disponibilidade no solo e apresenta características físicas apropriadas para a difusão de poluentes devido a

sua elevada área de superfície específica (GUO, ZHANG e WANG, 2014; JOHNSTON et al., 2012). Todavia, um processo de tratamento térmico das argilas modifica estas suas propriedades e ocasiona o aumento da área de superfície e da porosidade do catalisador, otimizando o processo de catálise (NAVALON, ALVARO e GARCIA, 2010). Assim, neste trabalho, uma amostra de bentonita contendo ferro em sua estrutura foi tratada termicamente e empregada como catalisador foto-Fenton para descolorir e degradar, sob radiação visível, efluentes sintéticos contendo os corantes Rodamina B e Azul de Metileno.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho consistiu na descoloração e degradação via reação foto-Fenton heterogênea, sob luz visível, dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno a partir de soluções aquosas utilizando como catalisador uma argila bentonita contendo ferro e tratada termicamente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram:

- a) Caracterizar a bentonita tratada termicamente através das técnicas de DRX, BET, BJH, FTIR, MEV-EDS;
- b) Avaliar, sob as mesmas condições, a atividade fotocatalítica da bentonita tratada e da bentonita natural na descoloração do corante Rodamina B;
- c) Avaliar o efeito da variação da concentração do corante Rodamina B na sua descoloração via reação foto-Fenton utilizando a bentonita tratada como catalisador;
- d) Avaliar a lixiviação do catalisador heterogêneo no meio reacional contendo Rodamina B;
- e) Avaliar os efeitos da variação do pH e da massa do catalisador sobre a taxa de descoloração do corante Azul de Metileno através do método DCCR 2²;
- f) Avaliar a fotodegradação para ambos os corantes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES COLORIDOS

O contínuo crescimento demográfico e o desenvolvimento industrial acarretam um grande impacto no meio ambiente e na saúde humana, pois contribuem para a geração de maiores quantidades de efluentes com presença de compostos tóxicos orgânicos e inorgânicos, tais como pesticidas, medicamentos, corantes e metais pesados (CHEN et al., 2013; SOON e HAMEED, 2011). As indústrias têxteis, de couro, papel e de plásticos consomem grande volume de água, gerando uma expressiva quantidade de efluente contendo corantes (RAFATULLAH et al., 2010).

Estima-se que o consumo mundial de corantes ultrapasse 10.000 toneladas.ano⁻¹ e que cerca de 10% é lançado na natureza sem qualquer tratamento, seja por falta de tecnologia eficiente, seja pelo elevado custo de tratamento (DAUD e HAMEED, 2010). A presença de corantes nos efluentes de indústrias têxteis ocorre devido a sua não fixação completa nas fibras dos tecidos no processo de tingimento, alcançando uma perda entre 2% a 50% dependendo do tipo de corante (MCMULLAN et al., 2001; RUTZ, 2007).

A complexidade e a elevada massa molecular, aliado ao fato de serem tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, tornam a presença destes compostos nas águas uma ameaça crescente ao meio ambiente e à saúde humana (HUANG et al., 2016; RUTZ, 2007). Isto porque, o lançamento de águas residuais coloridas afeta a qualidade da água, ocasionando a eutrofização e perturbações na vida aquática (GARCÍA-MONTAÑO et al., 2008). Logo, a preservação dos recursos naturais tem fundamental importância na continuidade da vida no nosso planeta, devendo ser aplicadas tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes que visem o melhor aproveitamento dos recursos hídricos.

Entretanto, os processos convencionais de tratamento de efluentes contendo corantes, como processos físico-químicos e biológicos, têm se mostrado ineficientes devido a estrutura molecular complexa destes compostos (ARAUJO, 2008). Além disto, estes métodos de tratamento simplesmente transferem os poluentes para outra fase em vez de destruí-los (FAYAZI et al., 2016). Assim, houve a necessidade de estudar tecnologias com capacidade para mineralizar os poluentes, como os

processos oxidativos avançados, os quais têm como princípio a geração de radicais altamente reativos, como o hidroxil ($\bullet\text{OH}$), o qual apresenta um elevado potencial de oxidação ($E^0 = +2,8 \text{ V}$) (ARAUJO, 2008; HOU et al., 2011).

3.1.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) são caracterizados por reações que produzem o radical hidroxil, o qual é utilizado como um forte oxidante de compostos orgânicos que não conseguem ser oxidados, convencionalmente, por ozônio e cloro (METCALF e EDDY, 2003). Desta forma, além das vantagens da troca de fase do poluente e da sua transformação química, os POAs, geralmente, mineralizam esta molécula (ANCHIETA, 2015).

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos, quando há uma fase única no meio reacional, e heterogêneos, em que há presença de catalisador sólido (BUTH, 2009). Esta versatilidade de sistemas está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Sistemas dos processos oxidativos avançados.

Sistemas	Homogêneos	Heterogêneos
Com irradiação	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV O ₃ /UV (ozonização) H ₂ O ₂ /UV Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV (foto-Fenton)	catalisador/UV catalisador/H ₂ O ₂ /UV (foto-Fenton) semicondutor/H ₂ O ₂ /UV (fotocatálise)
Sem irradiação	O ₃ /H ₂ O ₂ (ozonização) Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (Fenton)	catalisador/H ₂ O ₂ (Fenton)

Fonte: Adaptado de Anchieta (2015).

Entre os POAs mais amplamente empregados no tratamento de efluentes contendo compostos refratários estão a fotodegradação, o sistema Fenton e a ozonização (REMYA e LIN, 2011). O radical $\bullet\text{OH}$ possui o maior potencial de oxidação dentre os oxidantes comumente utilizados e pode ser gerado através da

utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, reagente Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), combinados ou não com irradiação (ALMEIDA, 2011; BILA, AZEVEDO e DEZOTTI, 2008). Por apresentar elevada reatividade e baixa seletividade, este radical é rapidamente consumido e deve ser continuamente gerado durante o processo para permitir a oxidação dos poluentes orgânicos (MUNOZ et al., 2015). Alguns destes mecanismos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais reações dos processos oxidativos avançados.

Processo	Principais Reações
O_3	$\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$ $\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_3^{\bullet-}$
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{O}_3 \rightarrow 2 \bullet\text{OH} + 3\text{O}_2$
O_3/UV	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 2 \bullet\text{OH} + \text{O}_2$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \bullet\text{OH}$
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 4 \bullet\text{OH} + \text{O}_2$
Reagente Fenton	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \bullet\text{OH}$

Fonte: Adaptado de Mahamuni e Adewuyi (2010).

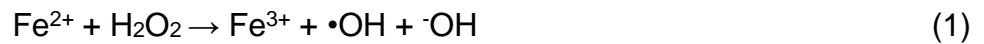
Segundo Munoz et al. (2015), estas reações geradoras de radicais $\bullet\text{OH}$ ocorrem em condições de temperatura e pressão próximas as ambientais. Entretanto, esta tecnologia apresenta um custo operacional relativamente elevado devido a utilização dos reagentes ozônio, peróxido de hidrogênio e da irradiação (ESPLUGAS et al., 2002).

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados apresentaram resultados satisfatórios no tratamento de efluentes contendo poluentes recalcitrantes (BAUTISTA et al., 2008). Entre estes, o sistema Fenton tem sido largamente utilizado no tratamento catalítico de efluentes industriais têxteis (LU, CHEN e HUANG, 2002).

3.1.2 Processo Fenton e foto-Fenton

O Fenton é uma técnica catalítica utilizada no tratamento de diversos poluentes orgânicos recalcitrantes presentes nos efluentes industriais devido ao alto poder de oxidação do radical hidroxil formado na reação de Fenton (BAUTISTA et al., 2008; DUKKANCI et al., 2010; ZHUANG et al., 2010). Como visto na Tabela 1, existem reações de Fenton homogênea e heterogênea.

O sistema Fenton homogêneo envolve a formação de radicais hidroxil através da reação entre H_2O_2 e Fe^{2+} (YALFANI et al., 2010). De acordo com Bila, Azevedo e Dezotti (2008), as reações envolvidas na formação do radical $\cdot\text{OH}$ são as seguintes:



Observa-se que ocorre a decomposição do H_2O_2 catalisada pelos íons ferrosos, seguida pela reação do radical $\cdot\text{OH}$ com o íon ferroso, produzindo íon férrico (Equação 1 e 2). A decomposição do peróxido de hidrogênio também pode ser catalisada por íons férricos, os quais, posteriormente, reagem com o radical $\text{HO}_2\cdot$ e regeneram o Fe^{2+} (Equação 4 e 5) (BILA, AZEVEDO e DEZOTTI, 2008). Assim, a produção de radicais livres deve ser suficiente para que esta sucessão de reações ocorra visando a mineralização do composto refratário (MUNOZ et al., 2015).

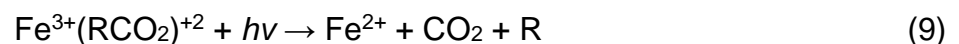
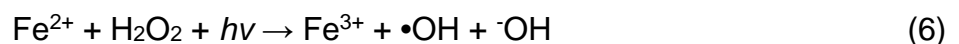
Uma das vantagens do processo Fenton é a ocorrência das reações à temperatura e pressão ambiente, não havendo necessidade de energia externa para ativar o peróxido de hidrogênio (BAUTISTA et al., 2008). No entanto, o processo se limita a uma estreita faixa de pH (2-3), a fim de evitar a estabilidade do H_2O_2 , por meio da formação de H_3O_2^+ , e o impedimento da produção de $\cdot\text{OH}$ (pH < 2), e evitar também a precipitação de Fe^{3+} (pH > 3) (GUPTA e GARG, 2018; KWON et al., 1999; WANG et al., 2014; WANG et al., 2016). Outra desvantagem é a produção elevada de ferro residual ao final do processo, dificultando a recuperação do catalisador e requerendo um custo adicional de tratamento e disposição final deste lodo (LIM et al., 2006).

A concentração máxima permitida de ferro dissolvido no lançamento de efluentes nos corpos d'água, conforme a legislação ambiental brasileira - Resolução CONAMA nº 430 de 2011, é de $15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). Logo, a lixiviação de ferro dos catalisadores deve ser rigorosamente controlada para evitar a presença de ferro diluído no corpo receptor. Sendo assim, têm-se utilizado catalisadores heterogêneos na reação de Fenton (MUNOZ et al., 2015), os quais podem ser utilizados diretamente na reação química na forma de pós nanométricos (SU et al., 2013; WANG, LIU e SUN, 2012).

As características da superfície do catalisador heterogêneo são extremamente importantes, uma vez que afetarão fortemente a cinética e eficiência da reação Fenton. A eficiência deste processo de oxidação depende de alguns fatores como: pH, temperatura, razão H_2O_2 /carbono orgânico, razão $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e massa de catalisador (BAUTISTA et al., 2008). Então, dependendo do efluente que se deseja tratar, diferentes condições operacionais podem ser empregadas para obter altos teores de eficiência na degradação.

Apesar dos catalisadores heterogêneos demonstrarem ser úteis para tratar diversos poluentes orgânicos em meio aquoso, as reações têm demasiado tempo para o tratamento de águas residuais (LIM et al., 2006). Desta forma, o uso de uma fonte de luz tem sido aplicado para aumentar a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ e a eficiência da reação de degradação de compostos poluentes (LIM et al., 2006; WANG, LIU e SUN, 2012).

De acordo com Bila, Azevedo e Dezotti (2008), as reações fotocatalíticas que ocorrem no meio reacional, estão apresentadas de forma simplificada a seguir:



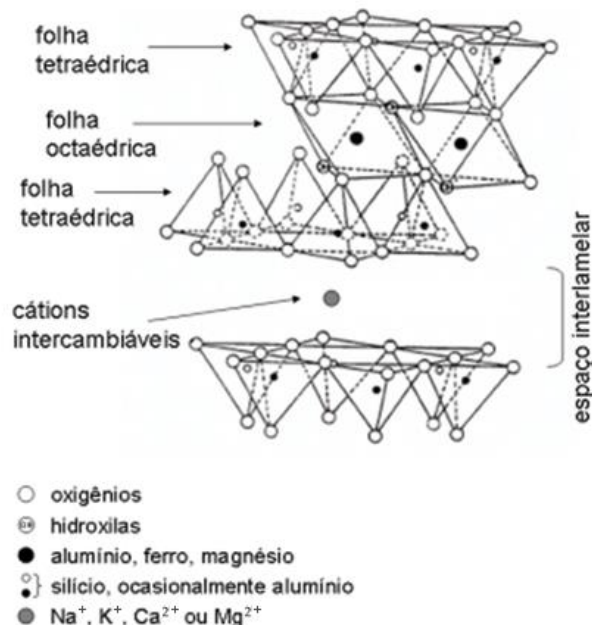
Neste sistema, denominado foto-Fenton, é possível verificar a fotólise do H_2O_2 (Equação 7), regeneração dos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Equação 8 e 9) e a maior produção de $\bullet\text{OH}$ (Equação 7 e 8). Portanto, este apresenta a vantagem de acelerar a velocidade de reação oxidativa, além de operar de forma simples (XU et al., 2014; WANG, LIU e SUN, 2012). A aplicação do foto-Fenton tem apresentado resultados eficientes para

uma variedade de corantes orgânicos (GARCÍA-MONTAÑO et al., 2008). Visto isto, o emprego de processos oxidativos avançados tem se tornado promissor no tratamento de efluentes industriais recalcitrantes, pelo fato de produzir radicais fortemente reativos, os quais permitem a degradação dos poluentes orgânicos (BILA, AZEVEDO e DEZOTTI, 2008; CHEN et al., 2013).

3.2. ARGILA BENTONITA

As argilas são componentes minerais do solo que apresentam granulação fina, com tamanho de partícula inferior a $2\mu\text{m}$ (TSAI, LAI e HSIEN, 2004). A bentonita pertence ao grupo das argilas denominado esmectitas e é composta predominantemente do argilomineral montmorilonita. É constituída por duas folhas de silicato tetraédricas que envolvem uma folha octaédrica de aluminato, as quais são unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, conforme a Figura 1 (FOLETTTO, 2001; OUHADI et al. 2010; RAMAKRISHNA e VIRARAGHAVAN, 1997).

Figura 1 - Diagrama esquemático da estrutura tridimensional da esmectita.



Fonte: Teixeira-Neto e Teixeira-Neto (2009).

A bentonita é uma argila abundante nos solos e de baixo custo, em comparação com outros tipos de argila, apresenta ferro em sua composição e, frequentemente, quartzo, feldspato, mica e gesso (ANDRINI et al., 2017; BELBACHIR e MAKHOUKHI, 2017; SVENSSON e HANSEN, 2013). Esta argila possui excelentes propriedades físico-químicas, tais como elevada área de superfície e capacidade de troca de cátions (CTC), o que lhe confere ampla aplicação como adsorventes e catalisadores (NIDHEESH, 2015; ZONG et al., 2015).

Além disto, apresenta baixa permeabilidade em água, alto grau de inchaço e alta viscosidade (MIYOSHI et al., 2018). A bentonita pode adsorver de sete a dez vezes o seu próprio peso, quando em solução aquosa, e apresentar inchaço de até 18 vezes do seu volume seco, aumentando assim a sua área de superfície (HEIER et al., 2015; TEMRAZ e HASSANIEN, 2016).

Os cátions interlamelares podem ser trocados por outros que estejam presentes em uma solução aquosa sem alterar a estrutura cristalina da argila (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009). As substituições parciais de sílica tetravalente por alumínio trivalente e de alumínio trivalente por cálcio divalente, ocasionam cargas negativas em excesso na superfície da argila. Desta forma, esta argila pode ter uma maior afinidade por corantes catiônicos e, conseqüentemente, apresentar maior capacidade de adsorvê-los (TAHIR e RAUF, 2006).

Estas argilas, dependendo da mineralogia e estrutura do cristal, podem ter seus aspectos físicos e químicos alterados ao sofrerem tratamento térmico (ANDRINI et al., 2017). Segundo Bayram et al. (2010), quando a bentonita é exposta a alta temperatura ocorre o aumento da área de superfície, da porosidade e a eliminação da água adsorvida em suas camadas.

Yilmaz (2011) constatou em seu trabalho que o aquecimento da bentonita a 200°C resultava na redução acentuada do tamanho das partículas, o que poderia ser atribuída à desintegração das partículas devido a desidratação da argila. Ouhadi et al. (2010) também concluíram que a esmectita a 200°C sofreu desidratação interlamelar. Visto isto, o tratamento térmico da argila aumenta significativamente a reatividade de sua superfície e facilita o fluxo de macromoléculas por difusão e pressão (MOMANI et al., 2016).

A Tabela 3 apresenta alguns exemplos da aplicação de argilas nos processos oxidativos avançados.

Tabela 3 - Exemplos de aplicação de argilas nos processos oxidativos avançados e seu desempenho na remoção e degradação de compostos.

Catalisador	Condições operacionais						Resultados	Referência
	Poluente	[H ₂ O ₂] (mgL ⁻¹)	Catalisador (gL ⁻¹)	pH	Concentração do poluente (mgL ⁻¹)	Fonte de luz		
Argila vermelha	2-clorofenol	1000	0,5	3,0	100	UV	100% Remoção 100% Degradação	Hadjltaief et al., 2017.
Argila vermelha	2-clorofenol	1000	0,5	3,0	100	-	81% Remoção 55% Degradação	Hadjltaief et al., 2017.
Argila-100 Argila-300 Argila-500	Azul de Metileno	0,5mL 50%	0,2	3,0	60	-	25% Remoção 36% Remoção 64% Remoção	Ausavasukhi e Sooknoi, 2014.
Argila-100 Argila-300 Argila-500	Fenol	0,5mL 50%	0,2	5,0	50	-	6% Degradação 7% Degradação 15% Degradação	Ausavasukhi e Sooknoi, 2014.

Tabela 3 - Exemplos de aplicação de argilas nos processos oxidativos avançados e seu desempenho na remoção e degradação de compostos.

Catalisador	Poluente	Condições operacionais					Fonte de luz	Resultados	Referência
		[H ₂ O ₂] (mgL ⁻¹)	Catalisador (gL ⁻¹)	pH	Concentração do poluente (mgL ⁻¹)				
Bentonita	SMX (Sulfameto- xazol)	-	0,125	7,0	40	UV	100% Degradação	Martínez- Costa et al., 2017.	
Vermiculita		-	0,125	7,0	40	UV	100% Degradação		
Bentonita	TMP (Trimetoprim)	-	0,125	7,0	40	UV	50% Degradação	Martínez- Costa et al., 2017.	
Vermiculita		-	0,125	7,0	40	UV	58% Degradação		
Argila natural	Alaranjado Ácido 7	0,6M	0,08	7,0	10	UV	69% Remoção	Hajjaji et al., 2016.	

Através da Tabela 3, pode-se verificar que as argilas naturais e termicamente modificadas não são amplamente estudadas como catalisador nos processos oxidativos para degradar compostos recalcitrantes, enquanto que as argilas pilarizadas e suportadas destacam-se nesta aplicação (AZNÁREZ et al., 2015; CHEN e ZHU, 2009; GAO, WANG e ZHANG, 2015; GUO, ZHANG e WANG, 2014).

3.3 CORANTES

Os corantes são constituídos de um grupo cromóforo, responsável pela coloração, e de um grupo funcional, que se fixa ao substrato a ser tingido, e podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou método de fixação (RUTZ, 2007). São compostos que apresentam elevada estabilidade e resistência a biodegradação devido a sua natureza sintética e a presença de anéis aromáticos na sua estrutura molecular (NGUYEN e JUANG, 2013).

A presença de corantes em corpos d'água em concentrações muito baixas (menos de 1ppm para alguns corantes) é altamente visível, afetando a transparência do corpo receptor e a vida aquática, pois reduz a penetração da luz solar para as camadas inferiores (BANAT et al., 1996; SINGH et al., 2011). Além disto, apresentam propriedades tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas (HUANG et al., 2016; RUTZ, 2007). Por isto, a contaminação da água por corantes orgânicos tornou-se um grave problema ambiental.

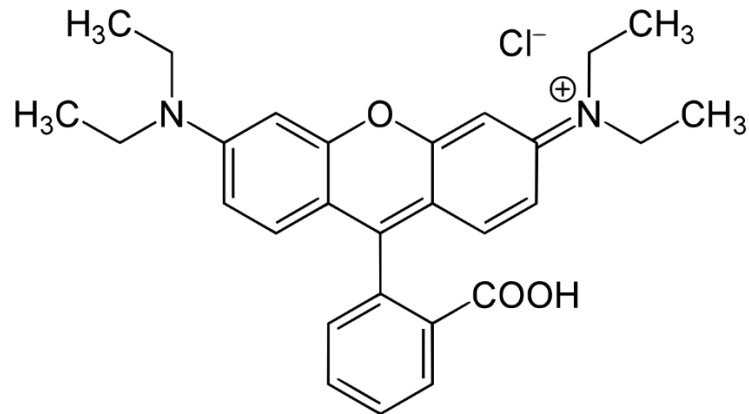
Neste contexto, as legislações ambientais vêm se tornando mais restritivas, dando uma considerável importância ao tratamento de efluentes contendo corantes (SINGH et al., 2011). No Brasil, a Resolução do CONAMA nº 357 de 2005 estabeleceu condições e padrões para o lançamento de efluentes, estipulando para a presença de cor verdadeira em águas doces de classe 2 e 3 o máximo de 75 mg Pt.L⁻¹ (BRASIL, 2005). Enquanto para as águas doces de classe 1, a exigência é a não alteração do nível da cor natural do corpo receptor.

3.3.1 Rodamina B

A Rodamina B pertence à classe dos corantes denominada xanteno e é muito utilizada na indústria têxtil e como material traçante, apresentando alta solubilidade em água e em solvente orgânico (BARKA et al., 2008). Além disto, é potencialmente

prejudicial aos seres humanos, pois pode provocar irritação cutânea, ocular e no trato respiratório (CHENG, LI e LIU, 2017; KHAN, DAHIYA e ALI, 2012). A Figura 2 representa a estrutura molecular do corante.

Figura 2 - Estrutura Molecular da Rodamina B.



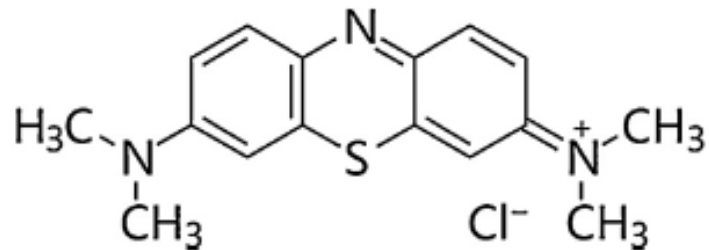
Fonte: Hayeeye et al. (2017).

Por esta razão, o tratamento de efluentes contendo Rodamina B torna-se fundamental para a proteção do ambiente aquático. Desta forma, diversas técnicas de tratamento para descolorir e degradar a Rodamina B têm sido investigadas, incluindo a adsorção (GAD e EL-SAYED, 2009; MOHAMMADI et al., 2010; ZHANG et al., 2012), degradação ultrassônica (MEHRDAD e HASHEMZADEH, 2010), oxidação química (CUIPING et al., 2012; HOU et al., 2011; HU et al., 2015), eletroquímica (NIDHEESH, GANDHIMATHI e SANJINI, 2014), ozonização (CUIPING et al., 2011) e fotoquímica (FANG et al., 2016; GAO, WANG e ZHANG, 2015; GUO, ZHANG e WANG, 2014; PATIL et al., 2016; WANG, CHENG e ZHANG, 2014).

3.3.2 Azul de Metileno

O Azul de Metileno é um corante catiônico (PANG et al., 2017) pertencente a classe de corantes denominada tiazina (VINOD, PUTTASWAMY e GOWDA, 2010). Este composto aromático heterocíclico é utilizado na medicina, indústria farmacêutica, de couro, papel, plásticos, alimentos e têxteis (UYAR, KAYGUSUZ e ERIM, 2016; WU et al., 2016). A estrutura molecular deste corante está apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura Molecular do Azul de Metileno.



Fonte: Li et al (2016).

O Azul de Metileno é responsável por causar efeitos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente (ANFAR et al., 2017). Mesmo em doses baixas, pode causar dor ardente e lesões permanentes nos olhos de humanos e animais (WU et al., 2016). Além disto, a exposição a este corante pode resultar em náuseas, diarreia, vômitos, dificuldade respiratória, confusão mental, cianose, tetraplegia e necrose tecidual (FAYAZI et al., 2016; VADIVELAN e KUMAR, 2005).

Da mesma forma que o corante Rodamina B, sua remoção dos efluentes torna-se imprescindível, devendo ser devidamente tratado antes do despejo. Assim, várias tecnologias foram estudadas para tratar o corante Azul de Metileno, tais como adsorção (PANG et al., 2017; UYAR, KAYGUSUZ e ERIM, 2016), eletroquímica (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009), fotocatalise (SUMATHI e KAVIPRIYA, 2017), Fenton heterogêneo (MA et al., 2015; WU et al., 2016), foto-Fenton heterogêneo (GUO et al., 2017; LI et al., 2016; LIU et al., 2017) e sonofotocatalise (DHANASEKAR et al., 2017).

Logo, a aplicação dos processos oxidativos avançados, como a fotodegradação, pode representar uma possibilidade para o tratamento de efluentes com a presença de corantes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Na primeira parte do trabalho, que tratou do estudo da descoloração e degradação da Rodamina B e da lixiviação do ferro, os reagentes e os equipamentos utilizados foram:

4.1.1 Reagentes: Rodamina B (P.A.) ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$; 479,02 g.mol⁻¹; Synth®; Cl 45170); 0,1mol.L⁻¹ H₂SO₄ (98,08 g.mol⁻¹) (Proquimios); H₂O₂ 30% (P.A) (Sigma-Aldrich); Água destilada; Bentonita tratada.

4.1.2 Equipamentos: Balança analítica (AY220 - SHIMADZU); pHmetro (TEC-2 - TECNAL); Agitador magnético (EEQ-9008 - EDUTECH); Lâmpada fluorescente espiral (EMPALUX 85W, 220V); Centrífuga (80-2B - CENTRIBIO); Espectrofotômetro UV-visível (SP1105 – BEL Photonics).

Já na segunda parte, que estudou a descoloração e degradação do Azul de Metileno, os reagentes e os equipamentos utilizados foram:

4.1.3 Reagentes: Azul de Metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$; 319,96 g.mol⁻¹; Sigma – Aldrich; Cl 52015); 0,2mol.L⁻¹ H₂SO₄ (98,08 g.mol⁻¹) (Proquimios); H₂O₂ 30% (P.A) (Sigma-Aldrich); Água destilada; Bentonita tratada.

4.1.4 Equipamentos: Balança analítica (AY220 - SHIMADZU); pHmetro (TEC-2 - TECNAL); Agitador magnético (TMA 10CF - THELGA); Lâmpada fluorescente espiral (EMPALUX 85W, 220V); Centrífuga (80-2B - CENTRIBIO); Espectrofotômetro UV-visível (UVmini-1240 – SHIMADZU).

4.2. MÉTODOS

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria.

4.2.1 Tratamento térmico da bentonita

Uma certa quantidade de massa de bentonita proveniente de Lages, Santa Catarina, Brasil, foi exposta a 200°C, conforme Ouhadi et al. (2010) e Yilmaz (2011), na estufa de secagem (TE-393/1 - TECNAL) por 24h. Desta forma, foi obtida a bentonita tratada termicamente.

4.2.2 Caracterização do catalisador bentonita tratada

O material foi caracterizado segundo as seguintes técnicas: Difração de raios-X (DRX) através do difratômetro Rigaku - Miniflex 300, operado com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), 30 kV, 10mA, tamanho do passo 0,03°, tempo de aquisição de 0,9s por passo e varredura de $2\Theta = 5$ a 80° , para identificar a mineralogia da amostra; Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para verificar o tipo de porosidade do material; curva de distribuição do tamanho dos poros, análise do volume e tamanho médio dos poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda), e análise da área de superfície pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) obtidas pelo equipamento Micromeritics - ASAP 2020 a 77K; Análise dos grupos funcionais através da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando pastilhas KBr da amostra na faixa de 4500 a 500cm⁻¹, realizada pelo equipamento Shimadzu – IR Prestige 21, Japão; Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com microsonda de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para, respectivamente, determinar a morfologia das partículas e avaliar a composição dos elementos presentes na amostra, a qual foi recoberta por Au e analisada nas ampliações de 300, 1000 e 3000x, através do espectro Jeol – JSM 6010LV, Japão.

4.2.3 Quantificação dos corantes

A descoloração foi analisada em termos da redução da absorbância no comprimento de onda de 554nm, para a Rodamina B (PENG et al., 2016; PERSICO et al., 2015), e em 664nm para o Azul de Metileno (LI et al., 2016; PANG et al., 2017) através da espectroscopia de absorção na região do UV-visível.

A eficiência da descoloração foi calculada através da Equação (10):

$$ED(\%) = (1 - A/A_0) \times 100 \quad (10)$$

Onde: A_0 é a absorbância inicial do corante e A é a absorbância em um determinado momento.

A fotodegradação foi avaliada através da técnica de Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas (LC-MS) pelo Espectrômetro de massa de ionização por eletrospray (ESI-MS) (Agilent Technologies – 6460 Triple Quadrupole LC/MS) a fim de verificar as fragmentações das moléculas dos corantes.

Anteriormente a realização da análise de LC-MS, as alíquotas foram centrifugadas, filtradas no filtro seringa e tiveram o pH ajustado com 3mol.L^{-1} NaOH para que a reação se interrompesse. No equipamento, o nitrogênio foi usado como gás de nebulização e colisão, a uma temperatura de 300°C e fluxo de 5L.min^{-1} . O nebulizador permaneceu a uma pressão de 45psi. A tensão capilar foi de 3.500eV e a do fragmentador 3eV. As amostras foram introduzidas a uma taxa de fluxo de $0,8\text{mL.min}^{-1}$. O modo de introdução das amostras foi por inserção direta, sem a presença de uma coluna cromatográfica. As amostras foram analisadas em modo SCAN positivo e negativo. Os fragmentos dos íons precursores selecionados foram analisados pelo método iônico, com energia de colisão de 0, 5, 10 e 15eV a fim de melhor elucidar as moléculas.

4.2.4 Descoloração e fotodegradação da Rodamina B e lixiviação de Ferro

Na primeira parte do trabalho, os estudos foram realizados mediante solução sintética de 500mg.L^{-1} do corante Rodamina B e visaram comparar a atividade fotocatalítica da bentonita tratada e da bentonita em sua forma natural. As condições experimentais foram: concentração do corante (50mg.L^{-1}); concentração de peróxido

de hidrogênio ($5,8\text{mmol.L}^{-1}$, conforme cálculo estequiométrico (GÓMEZ et al., 2016), entretanto, considerando apenas a quantidade de carbono na molécula); concentração dos materiais ($0,1\text{g.L}^{-1}$); pH (2,9) e temperatura ambiente (25°C).

Para as mesmas condições de massa, pH e temperatura, avaliou-se o efeito da variação da concentração inicial do corante na sua descoloração via reação foto-Fenton utilizando a bentonita tratada como catalisador. As concentrações estudadas foram 30, 65 e 100mg.L^{-1} e as concentrações de peróxido de hidrogênio foram, respectivamente, 3,5, 7,6 e 12mmol.L^{-1} .

Antes da exposição a radiação visível e da adição de H_2O_2 , as soluções foram agitadas magneticamente no escuro até haver o estabelecimento do equilíbrio de adsorção entre o catalisador e a solução de Rodamina B em 120min. As reações ocorreram durante 300min. Em intervalos de tempo pré-determinados, 5mL da solução de corante foram misturados a 95mL de água destilada em um balão volumétrico de 100mL, e esta solução foi centrifugada a fim de separar o material sólido para a realização da leitura de cor no espectrofotômetro UV-visível.

Nesta etapa, sob as mesmas condições experimentais e utilizando 50mg.L^{-1} do corante, foi realizado o estudo de lixiviação de ferro presente na bentonita tratada ao final da reação através do equipamento Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Agilent Technologies – 240 FS AA). Anteriormente a realização da análise, a amostra foi centrifugada, filtrada no filtro seringa e teve o pH ajustado com 3mol.L^{-1} NaOH para que a reação se interrompesse. A fotodegradação foi avaliada para as mesmas condições da lixiviação.

4.2.5 Descoloração e fotodegradação do Azul de Metileno

Na segunda parte do trabalho, o Azul de Metileno foi preparado por dissolução da porção apropriada do seu material sólido em água destilada. A capacidade da bentonita tratada como catalisador heterogêneo na descoloração via foto-Fenton visível deste contaminante foi estudada conforme método DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional) 2^k para duas variáveis, concentração do catalisador e pH. A eficiência de descoloração foi utilizada como fator resposta (variável dependente). O cálculo do DCCR é apresentado na Equação 11 (RODRIGUES e IEMMA, 2014):

$$2^k + (2 \times k) + PC \quad (11)$$

Onde: k é o número de variáveis independentes e PC o número de repetições no ponto central.

Estas variáveis foram codificadas em cinco níveis (- α , -1, 0, +1, + α), onde α foi o ponto extremo equivalente a 1,41. A faixa utilizada da massa do catalisador foi de 0,01 a 0,02g e do pH de 2,2 a 2,8. A escolha destas massas foi devido a quantidade de material preparada, enquanto os valores de pH foram estipulados conforme literatura, entre 2 e 3 (WANG et al., 2014), visto que a um pH superior a 3, os íons Fe^{3+} precipitam devido à sua constante de produto de solubilidade ser extremamente baixa, e abaixo de 2 reduz a produção de $\bullet OH$ (GUPTA e GARG, 2018; KWON et al., 1999; WANG et al., 2016).

O tempo de equilíbrio foi escolhido a partir de testes preliminares e a concentração do corante de acordo com a literatura (MESQUITA et al., 2016; REDDY et al., 2013; ZHOU et al., 2015). A Tabela 4 apresenta os valores das variáveis codificadas (massa do catalisador e pH).

Tabela 4 – Valores codificados das variáveis estudadas no DCCR 2².

Variáveis Independentes	Variáveis Codificadas	Níveis				
		-1,41	-1	0	1	1,41
Massa do catalisador (g)	A	0,01	0,0115	0,015	0,0185	0,02
pH	B	2,2	2,29	2,5	2,71	2,8

Assim, o método foi composto por 11 experimentos (k = 2 variáveis, mais 3 repetições no ponto central), os quais foram realizados a temperatura ambiente (25°C), para uma concentração inicial do corante de 50mg.L⁻¹ e 7,2mmol.L⁻¹ de H₂O₂. A concentração de H₂O₂ foi calculada por estequiometria, pois segundo Gómez et al. (2016), desta forma é possível ocorrer a conversão total do Azul de Metileno em CO₂ e H₂O.

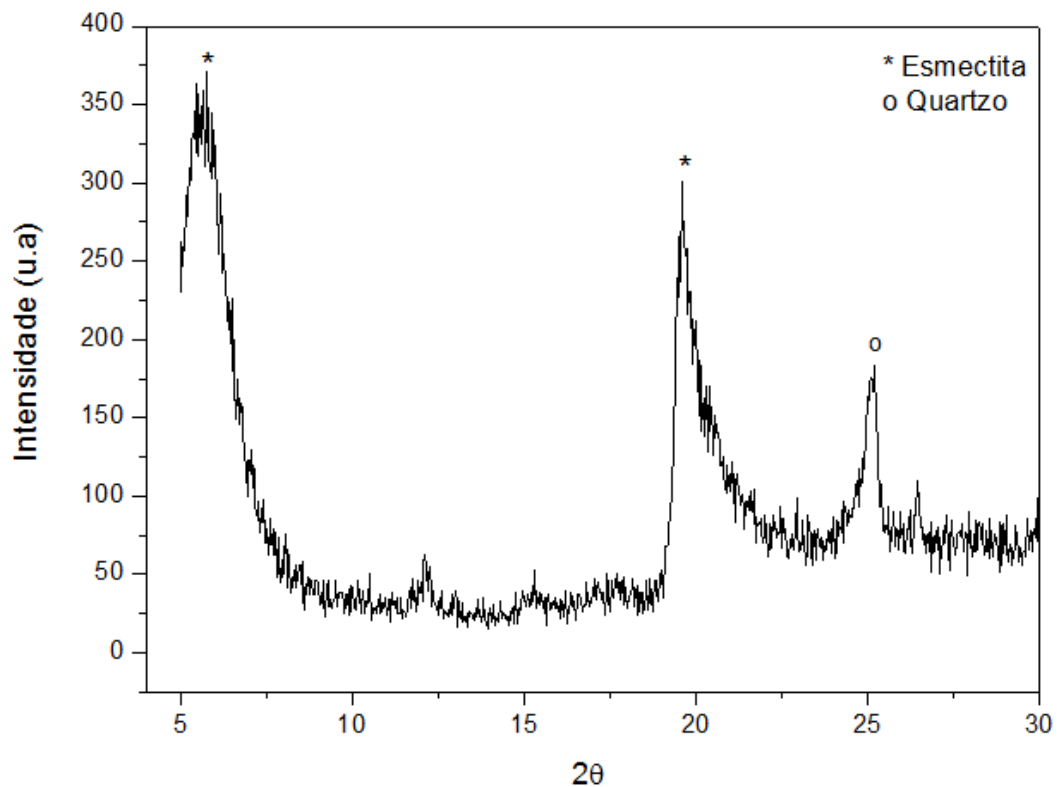
As soluções foram agitadas magneticamente no escuro, durante 150min, até haver o estabelecimento do equilíbrio de adsorção entre o catalisador e a solução do corante. Posteriormente, adicionou-se H_2O_2 ao sistema heterogêneo e acendeu-se a lâmpada visível, mantendo a solução sob agitação durante 180min. Nos intervalos de tempo pré-determinados, 2mL da solução de corante foram misturados a 3mL de água destilada com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, e esta amostra foi centrifugada para separar o material sólido para a realização da leitura de cor no espectrofotômetro UV-visível. A fotodegradação foi avaliada para o ponto ótimo deste planejamento experimental.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA TRATADA

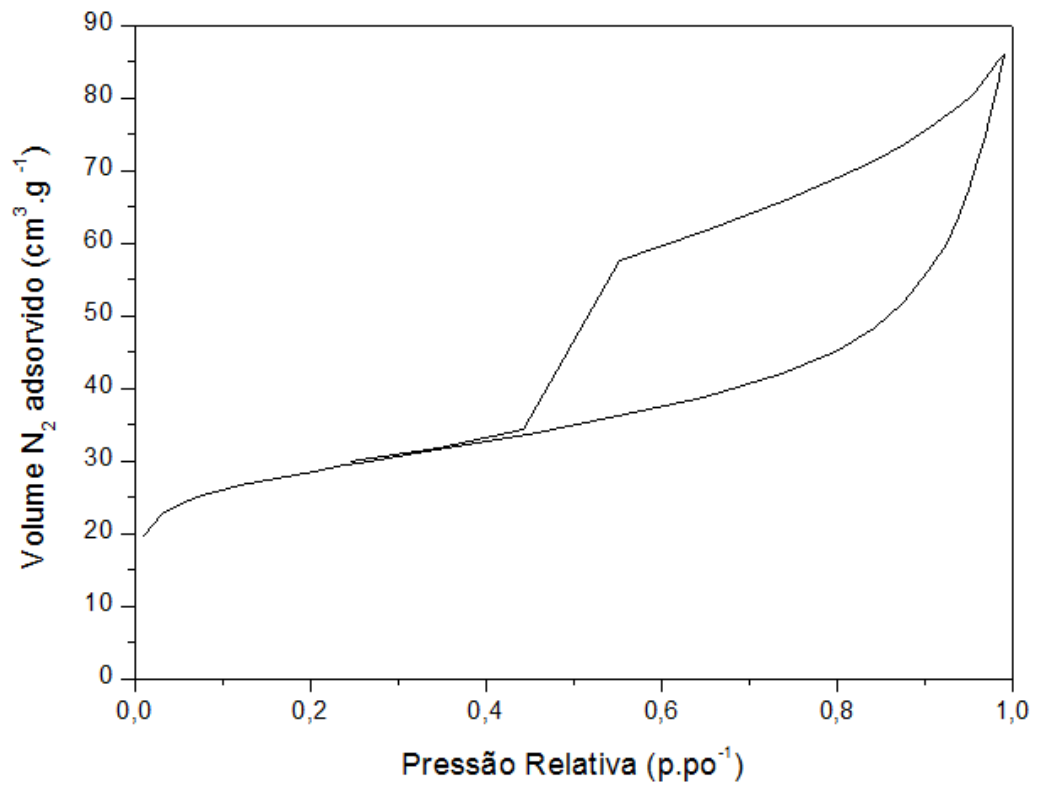
A Figura 4 apresenta os padrões do difratograma de raios-X da bentonita tratada, no qual foi possível observar o pico característico da esmectita, localizado a $2\theta = 5,6^\circ$ e 20° e atribuído ao plano (001) de reflexão. Verificou-se também a presença de quartzo, com seu pico localizado em torno de $2\theta = 26^\circ$ (BRINDLEY e BROWN, 1980; ZIMMERMANN et al., 2016).

Figura 4 - Difratograma de raios-X da bentonita tratada.



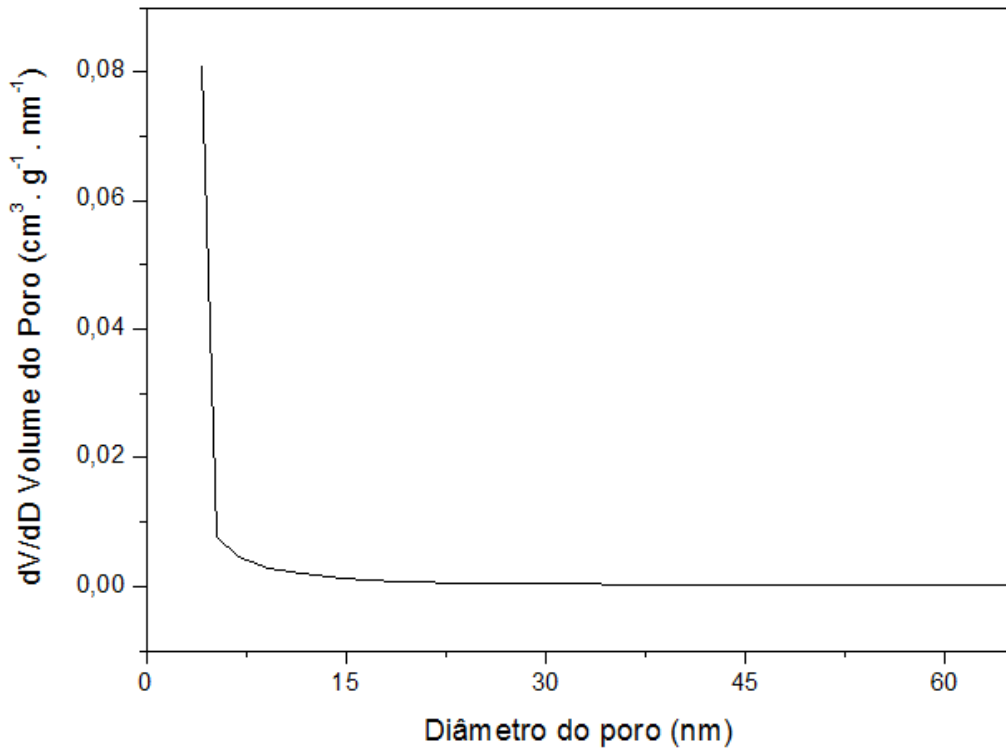
A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio e a curva de distribuição do tamanho dos poros para a amostra estão apresentadas, respectivamente, na Figura 5 e na Figura 6.

Figura 5 - Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio da bentonita tratada.



Segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), as isotermas são do tipo IV, representando características de estrutura mesoporosa (THOMMES et al., 2015).

Figura 6 - Curva de distribuição do tamanho dos poros da bentonita tratada.



Através da análise das distribuições do tamanho dos poros foi possível confirmar a mesoporosidade da amostra, pois observou-se, predominantemente, valores concentrados em 5nm, ou seja, entre 2nm < diâmetro do poro < 50nm (THOMMES et al., 2015).

Os valores das características do material obtidos pelos métodos BET e BJH estão apresentados na Tabela 5.

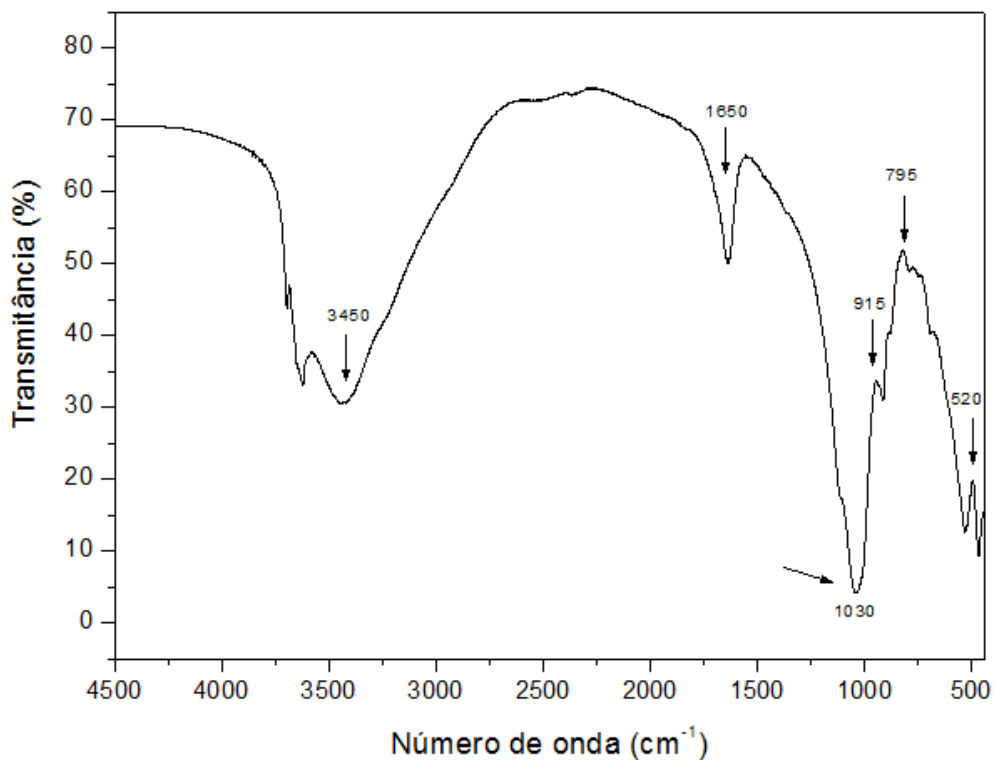
Tabela 5 - Características da bentonita tratada conforme métodos BET e BJH.

Característica	Valor
Área de superfície - BET (m ² .g ⁻¹)	99,18
Área de superfície externa (m ² .g ⁻¹)	55,60
Volume total dos poros (cm ³ .g ⁻¹)	0,1416
Tamanho médio dos poros (nm)	5,55

A bentonita tratada termicamente apresentou uma área de superfície em torno de $100\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto que para essa mesma argila na sua forma natural, a área foi equivalente a $14,35\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Obteve ainda um volume total de poros 62% superior ao da bentonita natural (ZIMMERMANN et al., 2016). Desta forma, o tratamento térmico alterou de forma significativa a superfície da bentonita.

O espectro FTIR do catalisador está ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - FTIR da bentonita tratada.

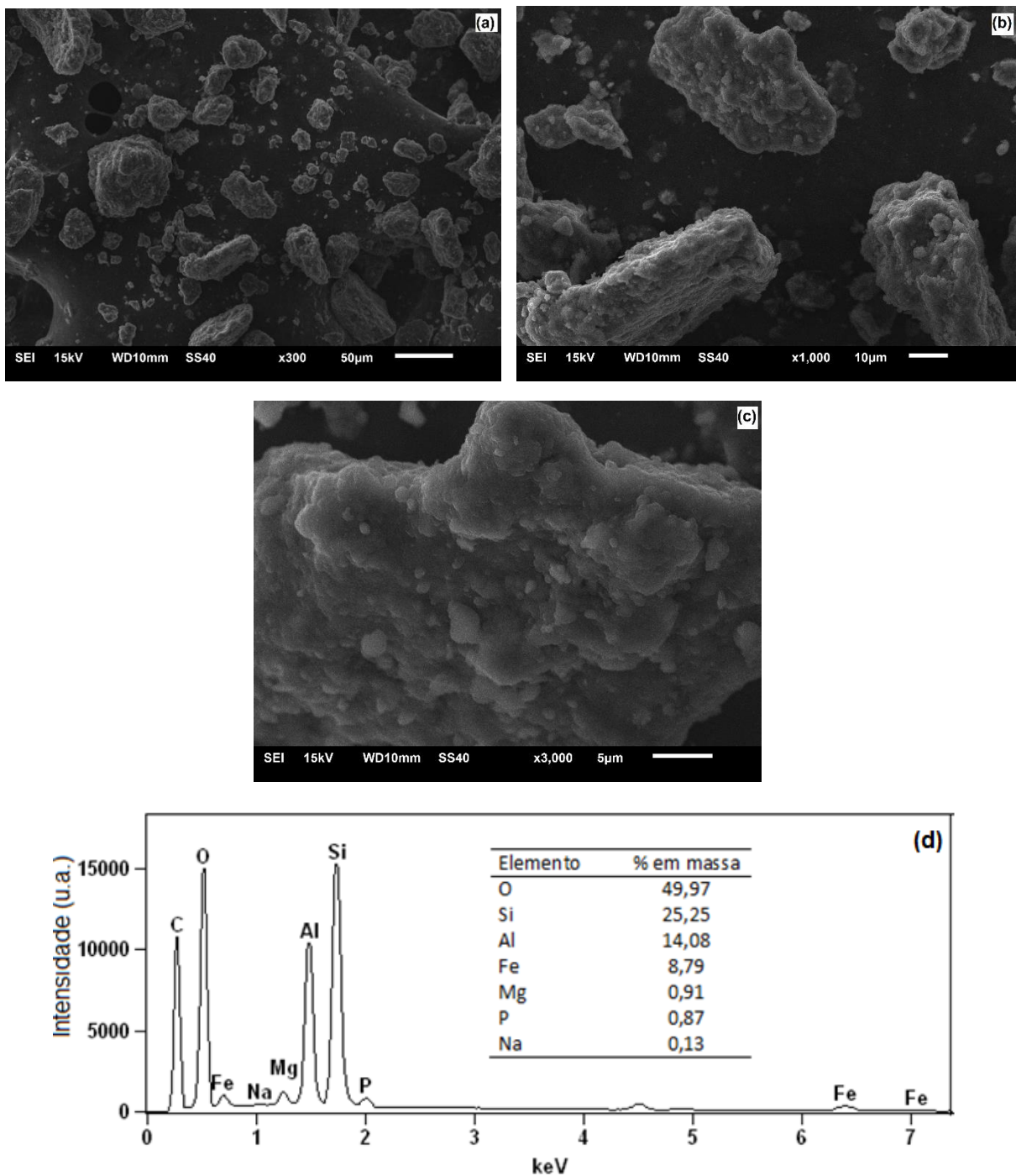


O espectro exibiu bandas de absorção em torno de 3450 e 1650cm^{-1} , as quais foram atribuídas, respectivamente, às vibrações de alongamento e à flexão dos grupos $-\text{OH}$ das moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador devido à remoção de cátions na folha octaédrica (ELFADLY et al., 2017; KHALILI et al., 2015). A banda intensa próxima a 1030cm^{-1} foi referente ao alongamento da ligação Si-O-Si na folha tetraédrica (KHALILI et al., 2015; MASINDI et al., 2017) e as bandas em 795cm^{-1} e 520cm^{-1} , respectivamente, à flexão das ligações Si-O (quartzo) e das ligações Si-O-Al (KHALILI et al., 2015; SOLIEMANZADEH e FEKRI, 2017). Ainda foi

possível observar o grupo Al-OH em 915cm^{-1} (CAGLAR et al., 2013; ZHIRONG, UDDIN e ZHANXUE, 2011).

A Figura 8 apresenta as imagens geradas pelo MEV da argila bentonita tratada para diferentes ampliações e o resultado de sua análise elementar utilizando EDS.

Figura 8 - MEV (x300) (a), (x1000) (b), (x3000) (c) e EDS (d) da bentonita tratada.



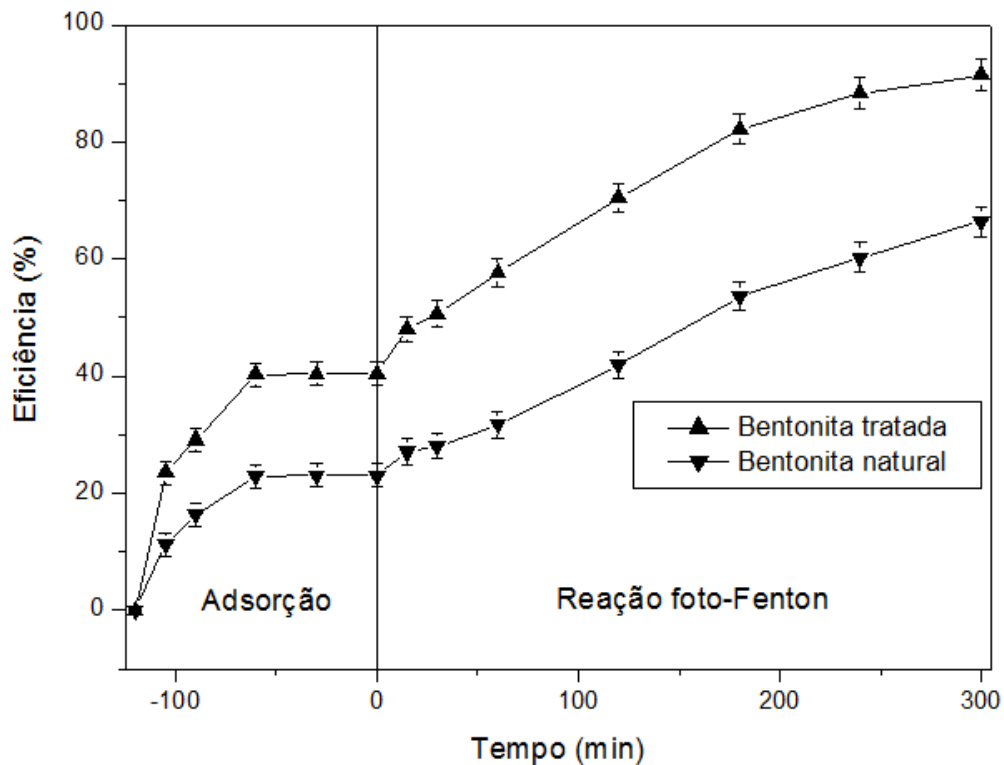
A imagem de MEV revelou que a amostra da bentonita tratada apresentou grânulos com tamanho e forma irregulares e através da análise de EDS, obteve-se a composição elementar da amostra em que se observou a presença de Si, Al, O, Mg, Na, Fe e P na argila (JIN et al., 2016). O teor de Fe foi de 8,79% em massa, o que demonstra a aplicabilidade deste material como um potencial catalisador em reações Fenton visando a degradação de poluentes em efluentes líquidos.

Baseando-se nestas caracterizações e comparando com as apresentadas em Zimmermann et al. (2016), foi possível constatar que o tratamento térmico da argila bentonita melhorou as suas características físicas, fato que, geralmente, promove melhores resultados na reação foto-Fenton, visto que esta ocorre na superfície do catalisador.

5.2 DESCOLORAÇÃO VIA REAÇÃO FOTO-FENTON DO CORANTE RODAMINA B

A fim de verificar a atividade fotocatalítica dos materiais e comprovar que as melhores características influenciam nos resultados práticos, a Figura 9 apresenta uma comparação dos resultados obtidos em 300min de foto-Fenton sob luz visível para a bentonita natural e tratada, sob as mesmas condições experimentais.

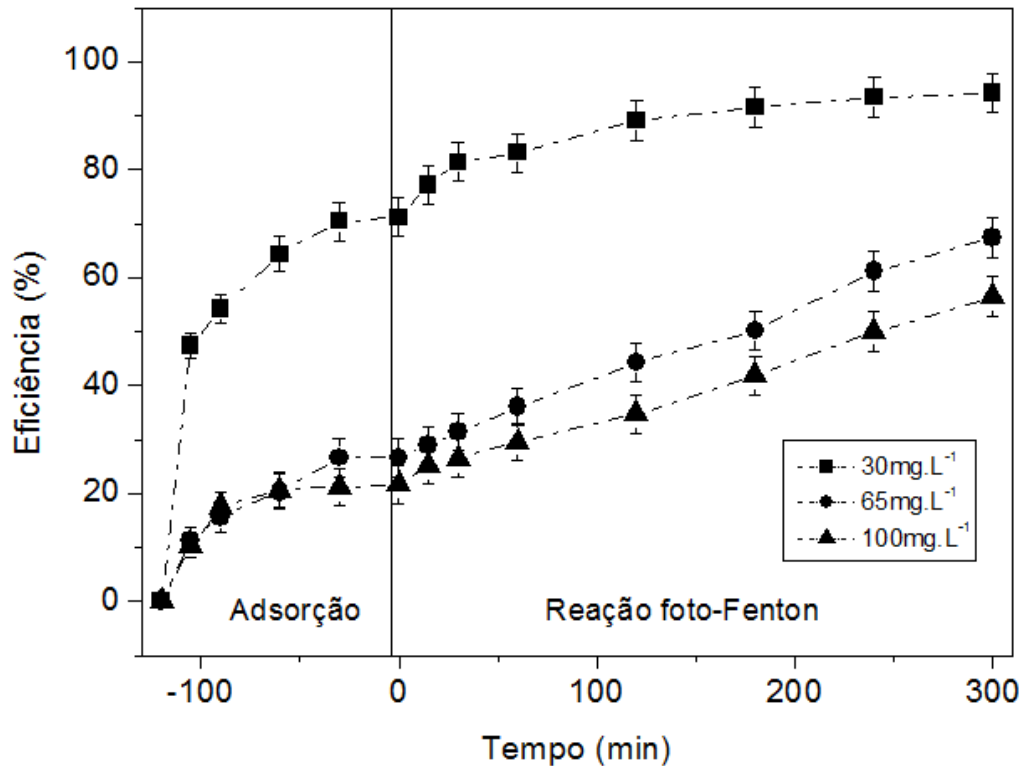
Figura 9 - Comparação da eficiência da bentonita natural e tratada para a descoloração da Rodamina B. Condições experimentais: Concentração inicial da Rodamina B = 50mg.L^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = $5,8\text{mmol.L}^{-1}$; pH = 2,9; concentração dos catalisadores = $0,1\text{g.L}^{-1}$.



Através da Figura 9, foi possível confirmar que a bentonita tratada apresentou resultados mais satisfatórios quando comparado com a bentonita natural, para concentrações baixas de catalisador e de peróxido de hidrogênio, mostrando que as condições experimentais testadas foram significativamente eficientes. A bentonita tratada alcançou 91% enquanto a natural 66% de descoloração, após 300min de reação foto-Fenton, e sendo assim, a bentonita tratada foi escolhida como catalisador para os posteriores estudos deste trabalho.

A Figura 10 apresenta o gráfico de descoloração da Rodamina B para diferentes concentrações do corante.

Figura 10 - Reação foto-Fenton sob luz visível para diferentes concentrações do corante Rodamina B. Condições experimentais: Concentração da bentonita tratada = $0,1\text{g.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,9$.

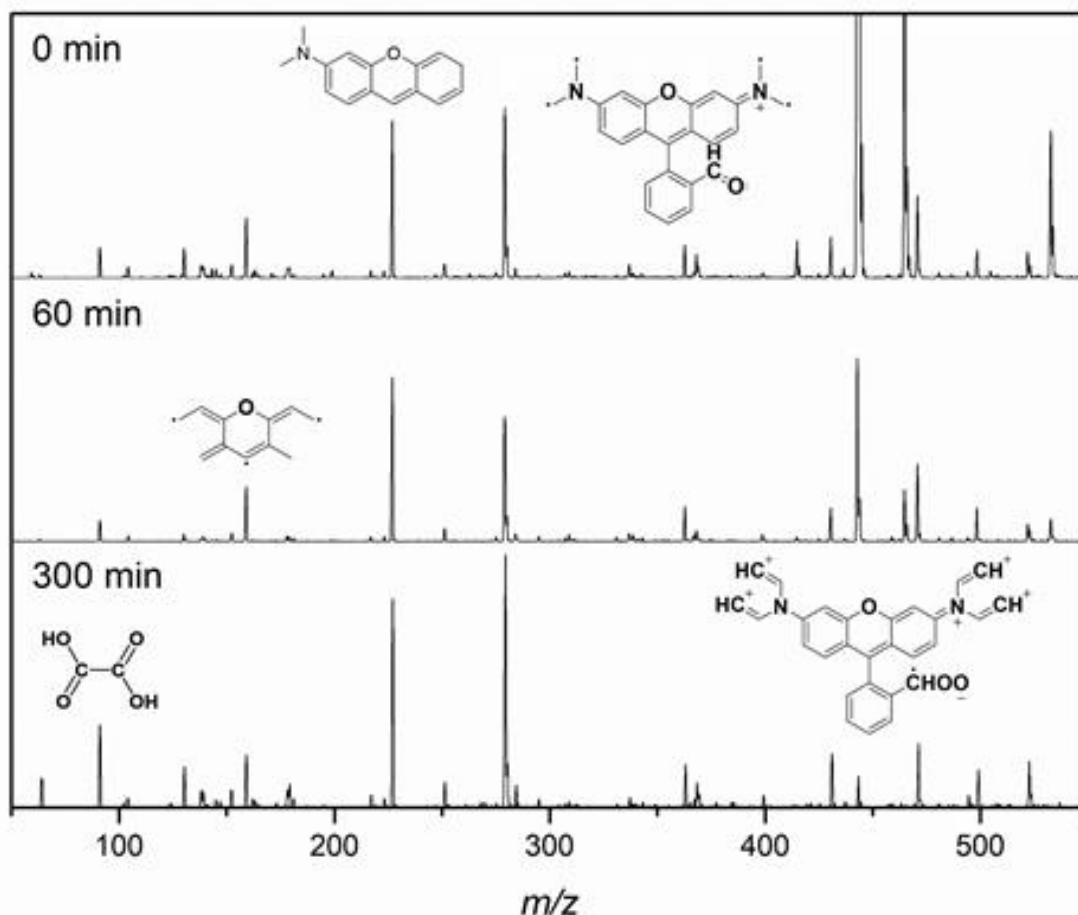


Conforme Figura 10, foi possível verificar que a eficiência de descoloração para 30, 65 e 100mg.L^{-1} de Rodamina B foi, respectivamente, 94%, 67% e 56%, isto porque quanto maior for a concentração do corante, mais limitado será o número de sítios ativos presentes no catalisador para ocorrer a descoloração. Assim, para uma concentração razoavelmente baixa de catalisador, os resultados se mostraram satisfatórios em termos de descoloração da solução.

5.3 DEGRADAÇÃO VIA REAÇÃO FOTO-FENTON DO CORANTE RODAMINA B

Os possíveis produtos intermediários formados durante o processo de degradação do corante Rodamina B foram propostos através dos valores m/z e estão apresentados no espectro de massa da Figura 11, obtido a partir do modo SCAN positivo.

Figura 11 - Proposta da fragmentação em massa dos metabólitos oriundos da decomposição do corante Rodamina B de acordo com a LC-MS.



De acordo com a Figura 11, o sinal em $m/z = 443$ foi identificado como correspondente a molécula do corante. Mas como os íons se dissociam facilmente, a massa correspondente ao cloro presente na molécula não está representada no pico de massa. Verificou-se que ao longo da reação a intensidade deste sinal foi reduzindo e que houve a formação de novos intermediários, confirmando, respectivamente, a redução da presença do corante na solução e a degradação da sua molécula.

A fragmentação da molécula pode ter resultado na formação dos possíveis intermediários representados pelos picos de massas $m/z = 367$, 225, 159 e 90. Em $m/z = 367$ detectou-se a quebra das quatro ligações duplas $\text{N}=\text{CH}$ e da ligação $-\text{OH}$ do ácido carboxílico. O pico de massa 225 apresentou a quebra da ligação dupla $-\text{anel benzênico}=\text{N}$ e a perda da estrutura $-\text{anel benzênico}-\text{COH}$ que estava ligada ao

anel central, enquanto o intermediário com $m/z = 159$ foi atribuído a abertura dos anéis aromáticos extremos. Acredita-se que alguns fragmentos do grupo funcional $\bullet\text{COOH}$ possam ter se rearranjado e formado novas moléculas como a de $m/z = 90$ (ácido oxálico).

Esta hipótese de rearranjo pode justificar o fato de que nem todos os picos de massa tiveram seus fragmentos identificados. Ainda, os picos com massas 225 e 90 apresentaram um aumento na intensidade, o que significa a existência de uma maior quantidade de fragmentos de tais compostos na solução. Portanto, esta análise quantitativa mostrou que nas condições estudadas, ocorreu a degradação parcial do corante Rodamina B e que as reações com o radical hidroxil não foram seletivas e sim, conduzidas pela reatividade dos grupos contidos no composto orgânico.

5.4 LIXIVIAÇÃO DE FERRO NA REAÇÃO FOTO-FENTON

O resultado da análise da Espectroscopia de Absorção Atômica mostrou que a concentração final de ferro na solução foi de $1,71\text{mg.L}^{-1}$. Este valor está muito abaixo do limite máximo permitido na legislação brasileira - Resolução nº 430 de 2011 do CONAMA - que é de 15mg.L^{-1} de ferro dissolvido para o lançamento de efluentes (BRASIL, 2011). Assim, devido a sua alta estabilidade química, a bentonita tratada pode ser considerada um catalisador promissor na reação foto-Fenton para degradação de poluentes orgânicos em solução aquosa.

5.5 DESCOLORAÇÃO VIA FOTO-FENTON DO CORANTE AZUL DE METILENO

Os valores experimentais e preditos no DCCR para a eficiência de descoloração estão fornecidos na Tabela 6 com nível de confiança de 90%.

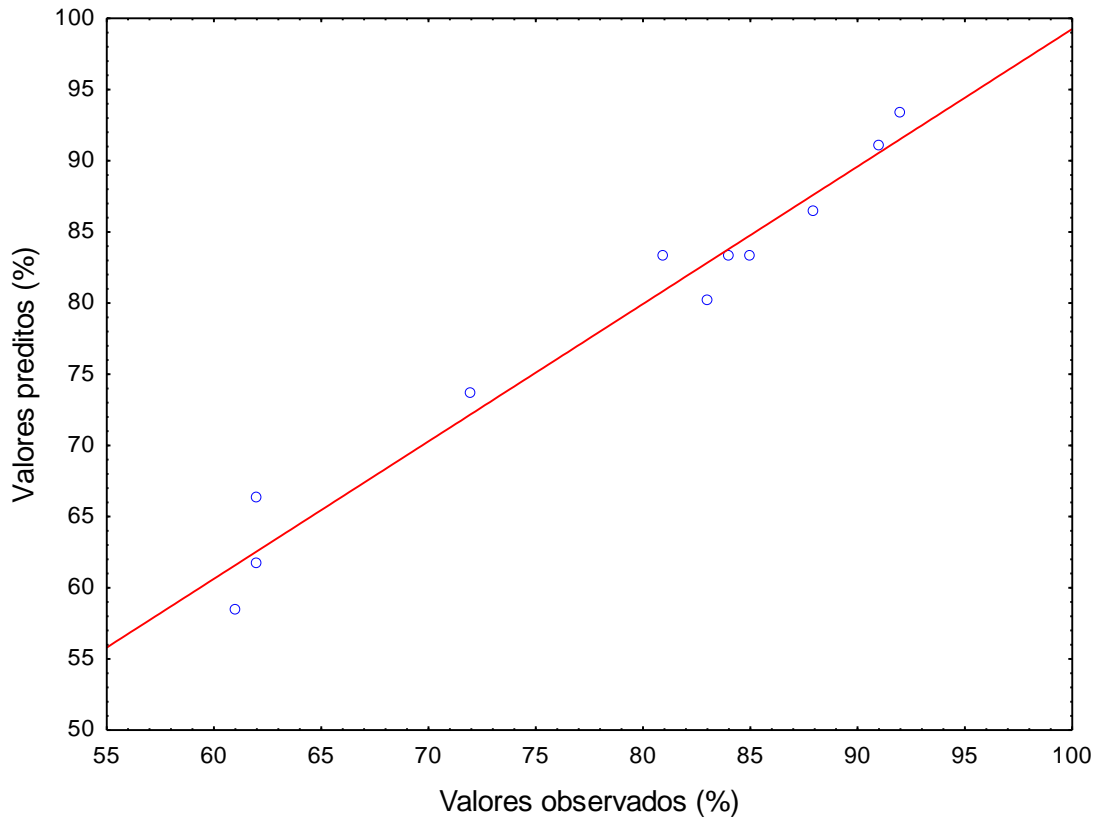
Tabela 6 - Matriz do DCCR e respostas experimental e do modelo para a eficiência de descoloração do Azul de Metileno no processo foto-Fenton.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis Dependentes	
			Eficiência de Descoloração (%)	
	A (massa)	B (pH)	Valores observados	Valores Preditos
1	-1	-1	62	66
2	1	-1	91	91
3	-1	1	62	62
4	1	1	88	86
5	0	0	81	83
6	0	0	84	83
7	0	0	85	83
8	-1,41	0	61	58
9	1,41	0	92	93
10	0	-1,41	83	80
11	0	1,41	72	74

Esta tabela mostra que os valores observados estão de acordo com os valores preditos, visto que variam, respectivamente, entre 61-92% e 58-93%. Além disto, foi possível analisar que o ensaio 9 obteve melhor resultado de descoloração, devido a massa de catalisador utilizada, apesar de baixa, ser a mais elevada dentre as demais, ocasionando o aumento do contato entre catalisador e corante para a ocorrência da reação foto-Fenton.

A Figura 12 apresenta o gráfico para a análise dos valores preditos e observados para eficiência de descoloração do Azul de Metileno.

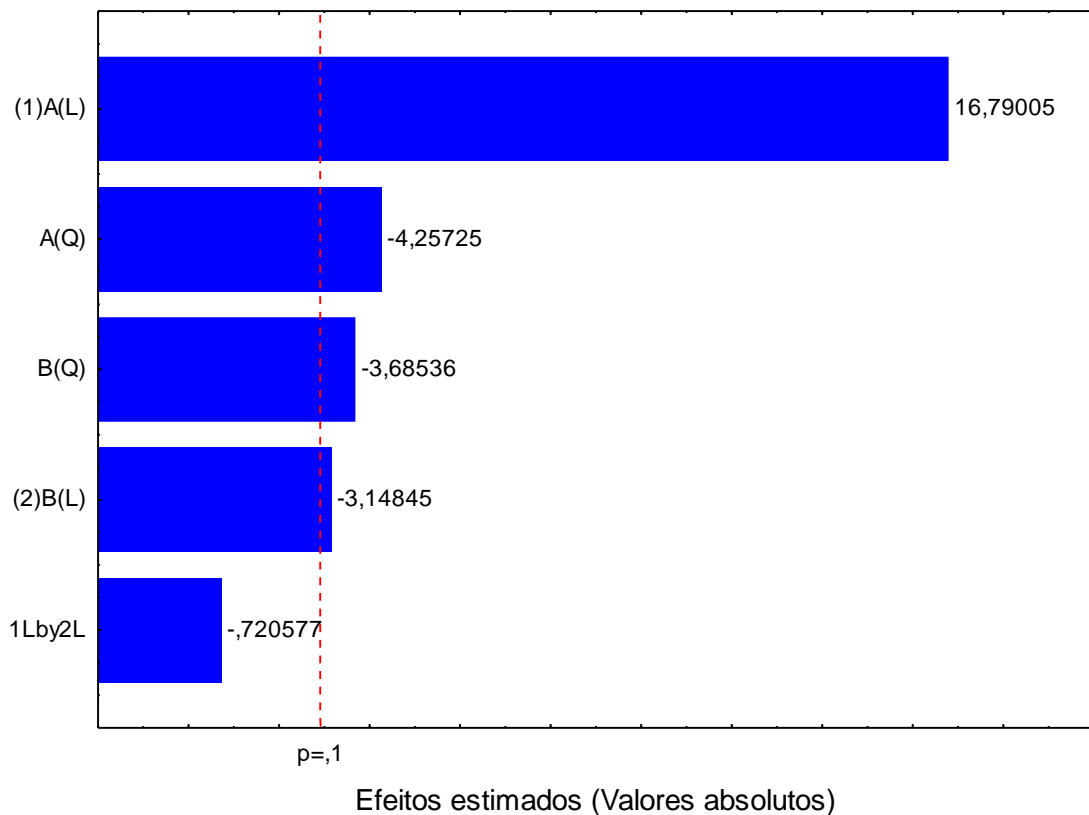
Figura 12 - Valores preditos e observados para eficiência de descoloração do Azul de Metileno através do processo foto-Fenton.



A Figura 12 confirma a confiabilidade dos experimentos realizados mostrando que não houve tendência na aquisição dos dados e que a especificação do modelo foi satisfeita.

O Diagrama de Pareto está apresentado na Figura 13 e mostra se, como e o quanto as variáveis independentes influenciam na resposta.

Figura 13 - Diagrama de Pareto para o DCCR.



O Diagrama de Pareto foi realizado para todas as variáveis verificando-se que seus efeitos lineares e quadráticos foram superiores ao nível de significância, com exceção da interação 1 por 2. Os valores estimados para os efeitos isolados mostraram a forte influência linear da massa do catalisador (A) (16,79) em relação à influência linear do pH (B) (-3,15). O valor de sinal positivo da massa do catalisador significa que o aumento deste fator causou uma elevação na eficiência de descoloração e o valor negativo da forma quadrática representa a presença de equilíbrio em uma massa específica de catalisador (0,02g). Em relação ao pH, os valores negativos dos efeitos lineares e quadráticos apresentaram valores mais baixos em relação à massa do catalisador, o que significa que o pH teve uma menor contribuição na eficiência de descoloração.

Desta forma, foi possível analisar um modelo estatístico para a resposta. A Equação 12 representa o modelo ajustado aos dados, o qual foi obtido através do método DCCR para a eficiência de descoloração (ED) do Azul de Metileno.

$$ED (\%) = 83,34 + 12,34 A - 3,744 A^2 - 2,321 B - 3,241 B^2 \quad (12)$$

Onde: A representa a massa do catalisador e B o pH da solução.

O efeito da interação AB entre as duas variáveis não foi significativo, conforme Diagrama de Pareto (Figura 13) e, desta forma, não está representada na Equação 12. Os valores do coeficiente de determinação (R^2) e do coeficiente de determinação ajustado (R^2_a) foram de, respectivamente, 0,9655 e 0,9453, demonstrando que o modelo se ajustou bem aos dados experimentais.

Outro fator importante para verificar a viabilidade do modelo, foi calcular o valor F através do método ANOVA (Análise de Variância). Os resultados obtidos a partir deste método representam a importância e a contribuição de cada parâmetro avaliado no processo, onde os valores de p para cada componente linear, interação e modelo quadrático foram comparados. A ANOVA dos resultados obtidos está apresentada na Tabela 7.

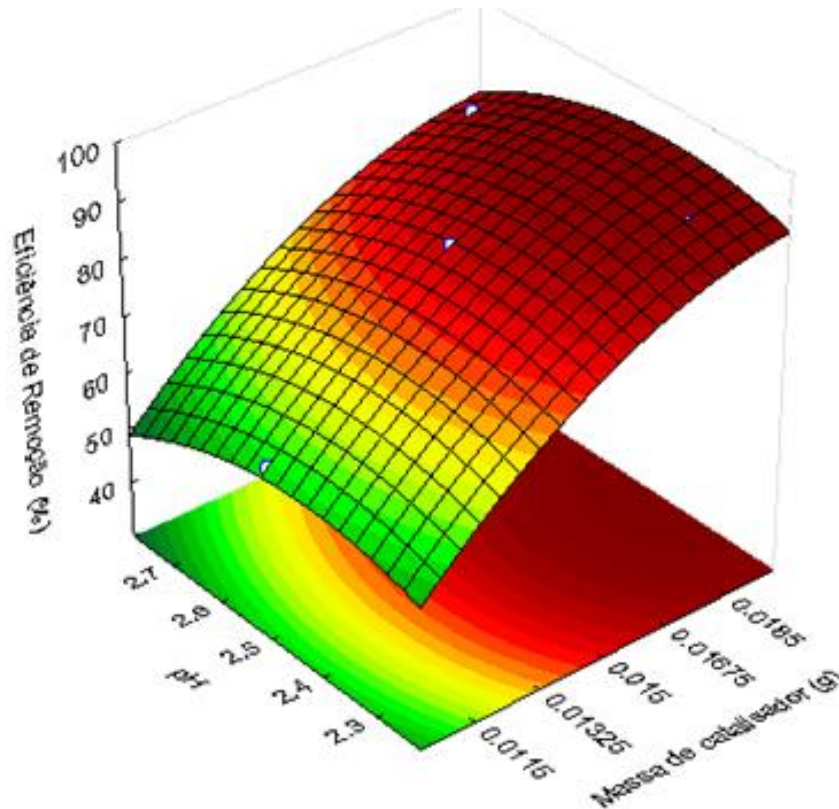
Tabela 7 - ANOVA para o modelo.

Variáveis independentes	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Quadrados médios	p -valor	F_{modelo}
A (L)	1222	1	1222	0,004	43,10
A (Q)	78,54	1	78,54	0,051	
B (L)	42,96	1	42,96	0,088	
B (Q)	58,85	1	58,85	0,066	
Residual	48,79	6	8,13		
Total	1420,18	10			

Os resultados apresentados na ANOVA indicaram que os parâmetros A e B apresentaram um valor p menor que 0,1, correspondente ao nível de significância, ou seja, foram significativos. Entre eles, o termo mais importante foi a massa do catalisador linear (A (L)) devido ao valor de p ser menor e a soma dos quadrados ser maior. O valor do F calculado foi equivalente a 43,10 e o F tabelado a 3,18 (RODRIGUES e IEMMA, 2014), confirmando que o modelo é preditivo e significativo, pois o valor calculado foi aproximadamente 14 vezes superior ao tabelado.

Sendo assim, com o modelo validado estatisticamente, foi possível construir a superfície de resposta da eficiência de descoloração do corante Azul de Metileno, a qual está mostrada na Figura 14.

Figura 14 - Superfície de Resposta para a eficiência de descoloração do Azul de Metileno em função das variáveis estudadas.



A superfície de resposta foi obtida através da Equação 12 e sugere que, nos níveis estudados, as maiores porcentagens de eficiência de descoloração podem ser alcançadas utilizando pH = 2,4 e massa de catalisador = 0,02g. O principal efeito na superfície foi a variação da massa, apresentando melhor resultado para a dosagem máxima de catalisador, o que prova o efeito positivo do termo linear A. Na curva, a influência do pH foi pouco significativo, com efeito negativo, pois a faixa de variação estudada foi muito estreita, visto que, normalmente, o pH acima de 3 faz com que a degradação diminua devido à precipitação de Fe^{3+} e abaixo de 2 ocorra o consumo do radical hidroxil (GUPTA e GARG, 2018; WANG et al., 2016).

Definidas as condições ótimas, validou-se experimentalmente estas condições e analisou-se o efeito na descoloração do corante Azul de Metileno da ausência de catalisador, H_2O_2 e de luz visível. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Influência dos parâmetros na eficiência de descoloração via processo foto-Fenton.

Parâmetros	Eficiência de Descoloração (%)
Ótimo	93,9
Sem H_2O_2	37
Sem luz visível	36
Sem catalisador	5,3

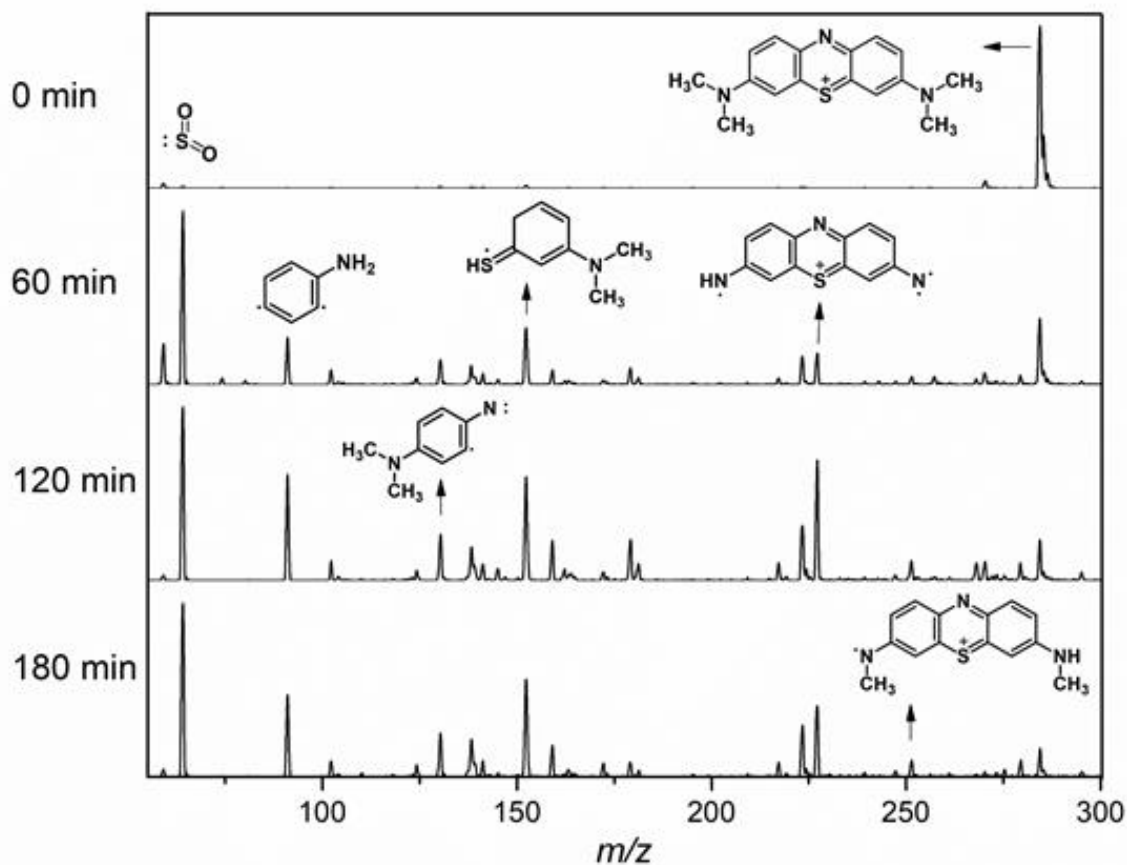
Em relação aos parâmetros foi possível notar a diferença no processo foto-Fenton quando não há a presença de catalisador no meio reacional, apresentando uma eficiência de descoloração de 5,3%. A ausência dos outros parâmetros, H_2O_2 e luz visível, teve um impacto menor na eficiência de descoloração, mas extremamente significativa. Isto demonstrou que a maior eficiência de descoloração do corante Azul de Metileno foi resultante da introdução na reação do peróxido de hidrogênio, do catalisador bentonita tratada e da fonte luminosa.

Além disto, o processo foto-Fenton realizado para os valores ótimos de pH e massa do catalisador apresentou 93,9% de eficiência de descoloração do Azul de Metileno. Comparando ao valor calculado através da Equação 12, que foi de 93,6%, a eficiência obtida experimentalmente demonstrou ser similar à da análise estatística.

5.6 DEGRADAÇÃO VIA FOTO- FENTON DO CORANTE AZUL DE METILENO

O espectro de massas da Figura 15 foi obtido a partir do modo SCAN positivo e apresenta as possíveis estruturas intermediárias formadas durante a degradação do corante Azul de Metileno.

Figura 15 - Proposta da fragmentação em massa dos metabólitos oriundos da decomposição do corante Azul de Metileno de acordo com a LC-MS.



Através da Figura 15 foi possível analisar que o pico em $m/z = 284$ foi correspondente a molécula do corante Azul de Metileno, de acordo com a sua massa molecular, entretanto, a massa do cloro da estrutura não apareceu no espectro devido ao fato deste se ionizar rapidamente na solução. A redução da presença do contaminante e sua oxidação podem ser confirmadas pois, respectivamente, a intensidade deste sinal reduziu ao longo da reação e houve a formação de novos intermediários.

A fragmentação da molécula pode ter resultado na formação dos possíveis intermediários representados pelos picos de massas $m/z = 252, 227, 152, 130, 90$ e 64 . Em $m/z = 252$ e 227 detectou-se a quebra de ligações N-CH₃, enquanto a abertura do anel central gerou intermediários de massa 152 e 130 . Em $m/z = 90$ (fenilamina) ocorreu a perda da estrutura -N-dimetil que estava ligada ao anel aromático e por fim, a massa 64 foi atribuída à formação do dióxido de enxofre.

Sendo assim, nas condições estudadas, pode-se afirmar que ocorreu a degradação parcial do corante Azul de Metileno e que as reações com o radical hidroxil não foram seletivas.

6 CONCLUSÃO

A proposta deste trabalho foi, primeiramente, realizar um tratamento térmico para a argila bentonita a fim de melhorar as suas características físicas para obter melhores resultados no tratamento foto-Fenton de corantes. A argila tratada foi utilizada para descolorir e degradar os corantes Rodamina B e Azul de Metileno via reação foto-Fenton, visto que os corantes são compostos recalcitrantes e prejudiciais à saúde, e a argila um material de baixo custo e onipresente na natureza.

Através das caracterizações foi possível confirmar que a bentonita tratada apresentou características melhores e mais favoráveis para o processo do que a bentonita natural. O material possui estrutura mesoporosa, área de superfície correspondente a $99,18\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e tamanho de poros de $5,55\text{nm}$.

Na primeira parte do trabalho foi comprovado que a argila bentonita tratada apresentou resultados mais significativos na descoloração do corante Rodamina B quando comparada a bentonita natural, respectivamente, 91% e 66%, em 300min de reação sob luz visível, para as mesmas condições experimentais. Por este motivo, para avaliar o efeito da variação da concentração inicial do corante na descoloração, sua degradação e a lixiviação de ferro, a bentonita tratada foi utilizada como catalisador na reação foto-Fenton.

Os resultados demonstraram que as condições experimentais trabalhadas foram significativamente eficientes, apresentando para 30, 65 e 100mg.L^{-1} do corante Rodamina B, respectivamente, 94%, 67% e 56% de descoloração. Através do LC-MS foi possível constatar que ocorreu a fotodegradação incompleta no tempo de 300min, visto que foram observados picos de fragmentos com massas menores do que a molécula do corante e também a redução do seu pico correspondente, o que significa a redução da sua presença na solução. Por fim, o catalisador se mostrou um material com alta estabilidade, visto que a concentração final de ferro na solução foi de $1,71\text{mg.L}^{-1}$, o que está muito abaixo do limite máximo permitido na legislação brasileira – Resolução nº 430 de 2011 do CONAMA (BRASIL, 2011).

Na segunda parte, os resultados afirmaram que os valores para as duas variáveis do planejamento experimental foram arbitrados de forma coerente. Através do DCCR 2^k foi possível otimizar as condições operacionais, constatando-se que o ponto ótimo foi em $\text{pH} = 2,4$ e $m = 0,02\text{g}$, alcançando uma eficiência de descoloração

do corante Azul de Metileno equivalente a 93,9%. Também foi possível analisar que a combinação de catalisador, peróxido de hidrogênio e luz visível no meio reacional foi primordial para o aumento da eficiência. Já a degradação do Azul de Metileno ocorreu de forma parcial no tempo de 180min de reação foto-Fenton, visto que houve a redução da presença do corante na solução e a transformação deste em outros produtos intermediários.

Desta forma, a bentonita utilizada neste trabalho pode ser considerada um catalisador promissor na reação heterogênea foto-Fenton para degradação de corantes orgânicos em solução aquosa.

7 TRABALHOS FUTUROS

Propõe-se na continuação deste trabalho a realização das seguintes tarefas:

- Aplicar, sob as mesmas condições experimentais, o uso de energia solar como fonte luminosa.
- Avaliar a toxicidade dos intermediários formados durante a degradação dos corantes estudados.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M.K. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante Rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio.** 2011. 97 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, RS, 2011.
- ANCHIETA, C.G. **Síntese de ferrita de zinco (ZnFe₂O₄) por diferentes rotas e seu uso na reação heterogênea de foto-Fenton.** 2015. 87 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2015.
- ANDRINI, L. et al. Extended and local structural characterization of a natural and 800 °C fired Na-montmorillonite–Patagonian bentonite by XRD and Al/Si XANES. **Appl. Clay Sci.**, v. 137, p. 233–240, 2017.
- ANFAR, Z. et al. Treated digested residue during anaerobic co-digestion of Agri-food organic waste: Methylene blue adsorption, mechanism and CCD-RSM design. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 5, p. 5857–5867, 2017.
- ARAUJO, F.V. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo.** 2008. 183 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, RJ, 2008.
- AUSAVASUKHI, A.; SOOKNOI, T. Catalytic activity enhancement by thermal treatment and re-swelling process of natural containing iron-clay for Fenton oxidation. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 436, p. 37–40, 2014.
- AZNÁREZ, A. et al. Catalysts based on pillared clays for the oxidation of chlorobenzene. **Catal. Today**, v. 246, p. 15–27, 2015.
- BANAT, I.M. et al. Microbial Decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. **Bioresour. Technol.**, v. 58, p. 217-227, 1996.
- BARKA, N. et al. Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO₂-coated non-woven paper. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 195, p. 346–351, 2008.
- BAUTISTA, P. et al. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 83, p. 1323–1338, 2008.
- BAYRAM, H. et al. Thermal analysis of a white calcium bentonite. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 101, p. 873–879, 2010.
- BELBACHIR, I.; MAKHOUKHI, B. Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, v. 75, p. 105–111, 2017.

BILA, D.M; AZEVEDO, E.B; DEZOTTI, M. Ozonização e Processos Oxidativos Avançados. In: DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Série Escola Piloto em Engenharia Química/COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil. 1. ed. v. 5. Ed. E-papers. 2008. cap. 4, p. 243-308.

BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 março 2005. p. 58-63.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa e altera a Resolução 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 maio 2011. p. 89.

BRINDLEY, G.W.; BROWN G.(Ed). **Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification**. London, United Kingdom. Ed. Mineralogical Society. 1980. 495 p.

BUTH, D.F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado**. 2009. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.

CAGLAR, B. et al. Characterization of unye bentonite after treatment with sulfuric acid., **Quim. Nova**, v. 36, n. 7, p. 955-959, 2013.

CHEN, Q. et al. Synergistic effect of bifunctional Co–TiO₂ catalyst on degradation of Rhodamine B: Fenton-photo hybrid process. **Chem. Eng. J.**, v. 229, p. 57–65, 2013.

CHEN, J.; ZHU, L. Comparative study of catalytic activity of different Fe-pillared bentonites in the presence of UV light and H₂O₂. **Sep. Purif. Technol.**, v. 67, p. 282–288, 2009.

CHENG, Z.; LI, Y.; LIU, Z. Fabrication of graphene oxide/silicalite-1 composites with hierarchical porous structure and investigation on their adsorption performance for rhodamine B. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 55, p. 234–243, 2017.

CUIPING, B. et al. Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process. **Desalination**, v. 278, p. 84–90, 2011.

CUIPING, B. et al. Natural graphite tailings as heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of rhodamine B. **Chem. Eng. J.**, v. 197, p. 306–313, 2012.

DAUD, N.K.; HAMEED, B.H. Decolorization of acid red 1 by Fenton-like process using rice husk ash-based catalyst. **J. Hazard. Mater.**, v. 176, p. 938–944, 2010.

DHANASEKAR, M. et al. Efficient sono-photocatalytic degradation of methylene blue using nickel molybdate nanosheets under diffused sunlight. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 5, p. 2997–3004, 2017.

DUKKANCI, M. et al. Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. **J. Hazard. Mater.**, v. 181, p. 343–350, 2010.

ELFADLY, A.M. et al. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay. **Fuel Process. Technol.**, v. 163, p. 1–7, 2017.

ESPLUGAS, S. et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Res.**, v. 36, p. 1034–1042, 2002.

FAYAZI, M. et al. Enhanced Fenton-like degradation of methylene blue by magnetically activated carbon/hydrogen peroxide with hydroxylamine as Fenton enhancer. **J. Mol. Liq.**, v. 216, p. 781–787, 2016.

FANG, J. et al. Study on the surface speciation of Fe-pillared montmorillonite and mechanism of its photocatalytic effect on degradation of ionic dye rhodamine-B. **Appl. Surf. Sci.**, v. 360, p. 994–998, 2016.

FOLETTTO, E.L. **Preparação e caracterização de bentonitas modificadas e sua utilização na clarificação de óleos vegetais**. 2001. 126 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2001.

GAD, H.M.H; EL-SAYED, A.A. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. **J. Hazard. Mater.**, v. 168, p. 1070–1081, 2009.

GAO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H. Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 178, p. 29–36, 2015.

GARCÍA-MONTAÑO, J. et al. Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 195, p. 205–214, 2008.

GÓMEZ, M. et al. Modelling and experimental checking of the influence of substrate concentration on the first order kinetic constant in photo-processes. **J. Environ. Manage.**, v. 183, p. 818-825, 2016.

GUO, S; ZHANG, G; WANG, J. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃–Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 433, p. 1–8, 2014.

GUO, X. et al. Heterogeneous photo-Fenton processes using graphite carbon coating hollow CuFe₂O₄ spheres for the degradation of methylene blue. **Appl. Surface Sci.**, v. 420, p. 792–801, 2017.

GUPTA, A.; GARG, A. Degradation of ciprofloxacin using Fenton's oxidation: Effect of operating parameters, identification of oxidized by-products and toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 193, p. 1181-1188, 2018.

HADJLTAIEF, H.B. et al. Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: Adsorption and photo-Fenton degradation processes. **C. R. Chimie.**, p. 1-10, 2017.

HAJJAJI, W. et al. Aqueous Acid Orange 7 dye removal by clay and red mud mixes. **Appl. Clay Sci.**, v. 126, p. 197–206, 2016.

HAYEYEE, F. et al. Kinetics and thermodynamics of Rhodamine B adsorption by gelatin/activated carbon composite beads. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.**, v. 513, p. 259–266, 2017.

HEIER, D. et al. Adsorption of wood extractives and model compounds onto bentonite. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.**, v. 482, p. 213–221, 2015.

HOU, M-F. et al. Degradation of rhodamine B by Fe(0)-based Fenton process with H₂O₂. **Chemosphere**, v. 83, p. 1279–1283, 2011.

HU, L. et al. CoFe/SBA-15 catalyst coupled with peroxymonosulfate for heterogeneous catalytic degradation of rhodamine B in water. **Chinese J. Catal.**, v. 36, p. 1785–1797, 2015.

HUANG, Z. et al. Preservation of glutamic acid-iron chelate into montmorillonite to efficiently degrade Reactive Blue 19 in a Fenton system under sunlight irradiation at neutral pH. **Appl. Surf. Sci.**, v. 370, p. 209–217, 2016.

JIN, X. et al. Characterization of bentonite modified with humic acid for the removal of Cu (II) and 2,4-dichlorophenol from aqueous solution. **Appl. Clay Sci.**, v. 134, p. 89–94, 2016.

JOHNSTON, C.T. et al. Nature of the Interlayer Environment in an Organoclay Optimized for the Sequestration of Dibenzo-*p*-dioxin. **Environ. Sci. Technol.**, v. 46, p. 9584–9591, 2012.

KASSALE, A. et al. Methylene Blue Adsorption by Cotton Grafted with Succinic Anhydride¹. **Prot. Met. Phys. Chem. Surf.**, v. 51, n. 3, p. 382–389, 2015.

KHALILI, F.I. et al., 2015. Insights into the remediation characterization of modified bentonite in minimizing organosulphur compounds from diesel fuel. **J. Ind.Eng. Chem.**, v. 28, p. 282–293, 2015.

KHAN, T.A.; DAHIYA, S.; ALI, I. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. **Appl. Clay Sci.**, v. 69, p. 58–66, 2012.

KWON, B.G., LEE, D.S., KANG, N., YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Water Res.**, v. 33, p. 2110-2118, 1999.

LI, M. et al. Accelerated methylene blue (MB) degradation by Fenton reagent exposed to UV or VUV/UV light in an innovative micro photo-reactor. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 187, p. 83–89, 2016.

LIM, H. et al. Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles immobilized in alumina coated mesoporous silica. **Chem. Commun.**, p. 463–465, 2006.

LIU, Y. et al. Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. **Appl. Catalysis B: Environ.**, v. 206, p. 642–652, 2017.

LU, M-C.; CHEN, J-N.; HUANG, H-H. Role of goethite in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v.46, p.131-136, 2002.

MA, J. et al. Novel magnetic porous carbon spheres derived from chelating resins as a heterogeneous Fenton catalyst for the removal of methylene blue from aqueous solution. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 446, p. 298–306, 2015.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for wastewater treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrason. Sonochem.**, v. 17, p. 990–1003, 2010.

MARTÍNEZ-COSTA, J.I. et al. Individual and simultaneous degradation of antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim by UV and solar radiation in aqueous solution using bentonite and vermiculite as photocatalysts. **Appl. Clay. Sci.**, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.026>

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 87, p. 105–145, 2009.

MASINDI, V. et al. Synthesis of cryptocrystalline magnesite–bentonite clay composite and its application for neutralization and attenuation of inorganic contaminants in acidic and metalliferous mine drainage. **J. Water Process Eng.**, v. 15, p. 2–17, 2017.

MCMULLAN, G. et al. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 56, p. 81–87, 2001.

MEHRDAD, A.; HASHEMZADEH, R. Ultrasonic degradation of rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. **Ultrason. Sonochem.**, v. 17, p. 168–172, 2010.

MESQUITA, A.M. et al. Boron as a promoter in the goethite (α -FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 192, p. 286–295, 2016.

METCALF, L.; EDDY, H.P. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. New York, USA. 4. ed. Ed. McGraw-Hill Higher Education. 2003. p. 517.

MIYOSHI, Y. et al. Comparison of methylene blue adsorption on bentonite measured using the spot and colorimetric methods. **Appl. Clay Sci.**, v. 151, p. 140–147, 2018.

MOHAMMADI, M. et al. Removal of rhodamine B from aqueous solution using palm shell-based activated carbon: Adsorption and kinetic studies. **J. Chem. Eng. Data**, v. 55, p. 5777–5785, 2010.

MOMANI, B. Temperature dependent intercalation and self-exfoliation of clay/polymer nanocomposite. **Polym.**, v. 93, p. 204–212, 2016.

MUNOZ, M. et al. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 176–177, p. 249–265, 2015.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 99, p. 1–26, 2010.

NGUYEN, T.A; JUANG, R.S. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: a review. **Chem. Eng. Sci.**, v. 219, p.109–117, 2013.

NIDHEESH, P.V.; GANDHIMATHI, R.; SANJINI, N.S. NaHCO₃ enhanced Rhodamine B removal from aqueous solution by graphite–graphite electro Fenton system. **Sep. Purif. Technol.**, v. 132, p. 568–576, 2014.

NIDHEESH, P.V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review. **RSC Adv.**, v. 5, p. 40552- 40577, 2015.

OUHADI, V.R. et al. Effect of temperature on the restructuring of the microstructure and geo-environmental behaviour of smectites. **Appl. Clay Sci.**, v. 47, p. 2–9, 2010.

PANG, J. et al. Adsorption behaviors of methylene blue from aqueous solution on mesoporous birnessite. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, v. 77, p.168–176, 2017.

PATIL, S.P. et al. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over Bi₂O₃-bentonite nanocomposites: A kinetic study. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 34, p. 356–363, 2016.

PENG, K. et al. Perovskite LaFeO₃/montmorillonite nanocomposites: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity. **Sci. Rep.**, v.6, p. 1-10, 2016.

PERSICO, F. et al. Photocatalytic activity of TiO₂-embedded fluorinated transparent coating for oxidation of hydrosoluble pollutants in turbid suspensions. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 170-171, p. 83–89, 2015.

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **J. Hazard. Mater.**, v.177, p. 70–80, 2010.

RAMAKRISHNA, K.R.; VIRARAGHAVAN, T. Dye removal using low cost adsorbents. **Wttl. Sri. Tick.**, v. 36, n. 2-3. P. 189-196, 1997.

REDDY, P.M.K. et al. Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. **Chem. Eng. J.**, v. 217, p. 41–47, 2013.

REMYA, N.; LIN, J-G. Current status of microwave application in wastewater treatment - A review. **Chem. Eng. J.**, v. 166, p. 797–813, 2011.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas, São Paulo, Brasil. 3. ed. Ed: Cárita. 2014. cap 3, p. 116.

RUTZ, E.G. **Estudo da adsorção de corantes da indústria têxtil usando carvão ativado e pó retido no filtro eletrostático da fabricação da alumina como adsorventes**. 2007. 134 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2007.

SINGH, K.P. et al. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. **J. Hazard. Mater.**, v. 186, p. 1462–1473, 2011.

SOLIEMANZADEH, A.; FEKRI, M. The application of green tea extract to prepare bentonite-supported nanoscale zero-valent iron and its performance on removal of Cr (VI): Effect of relative parameters and soil experiments. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 239, p. 60-69, 2017.

SOON, A.N; HAMEED, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, p. 1–16, 2011.

SU, S. et al. Heterogeneous activation of Oxone by $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanocatalysts for degradation of rhodamine B. **J. Hazard. Mater.**, v. 244– 245, p. 736– 742, 2013.

SUMATHI, S.; KAVIPRIYA, A. Structural, optical and photocatalytic activity of cerium doped zinc aluminate. **Solid State Sci.**, v. 65, p. 52-60, 2017.

SUTEU, D.; BILBA, D. Equilibrium and Kinetic Study of Reactive Dye Brilliant Red HE-3B Adsorption by Activated Charcoal. **Acta Chim. Slov.**, v. 52, p. 73–79, 2005.

SVENSSON, P.D.; HANSEN, S. Redox chemistry in two iron-bentonite field experiments at äspö hard rock laboratory, sweden: an XRD and Fe k-edge xanes study. **Clays Clay Miner.**, v. 61, n. 6, p. 566–579, 2013.

TAHIR, S.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, v. 63, p. 1842–1848, 2006.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A.A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quím. Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

TEMRAZ, M.G.; HASSANIEN, I. Mineralogy and rheological properties of some Egyptian bentonite for drilling fluids. **J. Nat. Gas Sci. Eng.**, v. 31, p. 791-799, 2016.

THOMMES et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, p. 1-19, 2015.

TSAI, W.T.; LAI, C.W.; HSIEN, K.J. Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth. **Chemosphere**, v. 55, p. 829–837, 2004.

UYAR, G.; KAYGUSUZ, H.; ERIM, F.B. Methylene blue removal by alginate–clay quasi-cryogel beads. **React. Funct. Polym.**, v. 106, p. 1–7, 2016.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 286, p. 90–100, 2005.

VINOD, K. N.; PUTTASWAMY, GOWDA, K.N.N. Os(VIII) as an Efficient Homogeneous Catalyst for the Oxidative Decolorization of Methylene Blue Dye with Alkaline Chloramine-T: Kinetic, Mechanistic, and Platinum Metal Ions Reactivity Studies. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 3137–3145, 2010.

WANG, C.; LIU, H.; SUN, Z. Heterogeneous Photo-Fenton Reaction Catalyzed by Nanosized Iron Oxides for Water Treatment. **Int. J. Photoenergy**, v. 2012, p. 1-10, 2012.

WANG, P.; CHENG, M. ZHANG, Z. On different photodecomposition behaviors of rhodamine B on laponite and montmorillonite clay under visible light irradiation. **J. Saudi Chem. Soc.**, v. 18, p. 308–316, 2014.

WANG, Y. et al. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 147, p. 534–545, 2014.

WANG, N. et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 4, p. 762–787, 2016.

WU, Q. et al. Synthesis and application of rGO/CoFe₂O₄ composite for catalytic degradation of methylene blue on heterogeneous Fenton-like oxidation. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, v. 67, p. 484–494, 2016.

XU, T. et al. Simulated solar light photooxidation of azocarmine B over hydroxyl iron–aluminum pillared bentonite using hydrogen peroxide. **Appl. Clay Sci.**, v. 100, p. 35–42, 2014.

YALFANI, M. S. et al. Simultaneous in situ generation of hydrogen peroxide and Fenton reaction over Pd–Fe catalysts. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, p. 14673–14676, 2010.

YILMAZ, G. The effects of temperature on the characteristics of kaolinite and bentonites. **Sci. Res. Essays**, v. 6, p. 1928–1939, 2011.

ZHANG, J. et al. Preparation of room temperature ferromagnetic BiFeO₃ and its application as an highly efficient magnetic separable adsorbent for removal of Rhodamine B from aqueous solution. **J. Alloys Compd.**, v. 530, p. 107–110, 2012.

ZHIRONG, L.; UDDIN, M.A.; SUN ZHANXUE, S. FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. **Spectrochim. Acta A.**, v.79, p. 1013–1016, 2011.

ZHOU, G. et al. Facile synthesis of paper mill sludge-derived heterogeneous catalyst for the Fenton-like degradation of methylene blue. **Catal. Commun.**, v. 62, p. 71–74, 2015.

ZHUANG, L. et al. A novel bioelectro-Fenton system for coupling anodic COD removal with cathodic dye degradation. **Chem. Eng. J.**, v.163, p. 160–163, 2010.

ZIMMERMANN, B.M. et al. Adsorption of hazardous dye Rhodamine B onto Brazilian natural bentonite. **Int. J. Environ. Technol. Manage.**, v.19, n. 1, p. 1-15, 2016.

ZONG, P. et al. Immobilization and recovery of uranium(VI) using Na-bentonite from aqueous medium: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. **J. Mol. Liq.**, v. 209, p. 358–366, 2015.