

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

Jivago Schumacher de Oliveira

**PREPARAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE FERRITA DE
COBALTO PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES EM EFLUENTES LÍQUIDOS POR PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Santa Maria, RS
2018

Jivago Schumacher de Oliveira

**PREPARAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE FERRITA DE COBALTO PARA
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM EFLUENTES LÍQUIDOS
POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto
Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn

Santa Maria, RS
2018

Oliveira, Jivago Schumacher de
PREPARAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE FERRITA DE
COBALTO PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM
EFLUENTES LÍQUIDOS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS /
Jivago Schumacher de Oliveira.- 2018.
94 p.; 30 cm

Orientador: Edson Luiz Foletto
Coorientador: Sérgio Luiz Jahn
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2018

1. PREPARAÇÃO DE CATALISADORES 2. FERRITA DE COBALTO
3. REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM EFLUENTES LÍQUIDOS 4.
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS I. Foletto, Edson Luiz
II. Jahn, Sérgio Luiz III. Título.

Jivago Schumacher de Oliveira

**PREPARAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE FERRITA DE COBALTO PARA
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM EFLUENTES LÍQUIDOS
POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

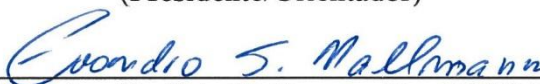
Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Engenharia Química**.

Avaliado em 09 de novembro 2018:



Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)

(Presidente/Orientador)



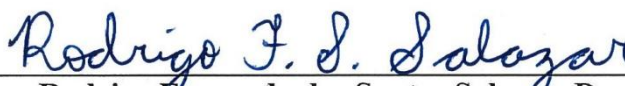
Evandro Stoffels Mallmann, Dr. (UFSM)



Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)



Germano Possani, Dr. (UFN)



Rodrigo Fernando dos Santos Salazar, Dr.

(UNICRUZ)

Santa Maria, RS

2018

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus familiares, em especial meus pais, José Quevedo de Oliveira e Leila I. Schumacher de Oliveira e irmã Lara Schumacher de Oliveira, pelo carinho e apoio.

Ao Prof. Dr. Edson Luiz Foletto pela oportunidade do desenvolvimento deste trabalho, pela orientação, confiança, amizade e paciência.

Ao Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn pela Coorientação, pela amizade e parceria dentro da pesquisa.

Aos colegas do Programa de pós-graduação em Engenharia Química pelos momentos de estudo, descontração e amizade.

Aos amigos de fé Matheus Marconato, Alef Lages e Ricardo Tura pela força e irmandade.

Ao Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto e a química Mariana Moro Bassaco do DEQ/UFSM, pelo apoio na realização das análises.

Ao Programa de pós-graduação em Engenharia Química da UFSM e aos demais professores e funcionários que contribuíram direta e indiretamente para minha formação de pós-graduação.

BIOGRAFIA DO AUTOR



Jivago Schumacher de Oliveira nasceu em Nova Palma – RS. Em 2007 ingressou na Universidade Franciscana (UFN) para o curso de Engenharia Ambiental e Sanitária. Atuou como bolsista de iniciação científica (CNPq) no período de 2011 a 2013. Auxiliou em trabalhos de pesquisa com restauração de áreas degradadas no Parque Estadual da Quarta Colônia-RS, no período de 2011 a 2012. Trabalhou como estagiário no Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Aprovado em Concurso Público da Companhia Riograndense de Saneamento – CORSAN. Cargo de Agente em Tratamento Água e Esgoto (EDITAL DE CONVOCAÇÃO N.º051_2012_2016 – CONCURSO CORSAN). No ano de 2014 foi selecionado e ingressou no curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química (PPGEQ) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Atuou como Bolsista (CAPES) e desenvolveu seu trabalho na área de Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, com enfoque em preparação de catalisadores para aplicação em Processos Oxidativos Avançados (POAs). Em 2016 foi selecionado e ingressou no curso de doutorado no mesmo programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química – PPGEQ, dando continuidade à mesma linha de pesquisa do mestrado, trabalhando com a preparação e aplicação de catalisadores em POAs. Durante este período produziu 9 artigos completos em periódicos, 10 trabalhos completos e 8 resumos em anais de eventos, nacionais e internacionais.

RESUMO

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE FERRITA DE COBALTO PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM EFLUENTES LÍQUIDOS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

AUTOR: Jivago Schumacher de Oliveira

ORIENTADOR: Edson Luiz Foletto

COORIENTADOR: Sérgio Luiz Jahn

Este trabalho teve como objetivo preparar catalisadores à base de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) para emprego nas reações heterogêneas de ozonização, foto-Fenton e fotocatalise visando a decomposição de contaminantes orgânicos recalcitrantes em soluções aquosas. Primeiramente, o catalisador CoFe_2O_4 foi usado na reação de ozonização visando a descoloração de melanoidina em solução aquosa. Depois, CoFe_2O_4 foi incorporado sobre dois suportes inertes (MgAl_2O_4 e ZSM-5) a fim de avaliar as suas atividades na degradação do corante amaranço em reações de foto-Fenton sob irradiação visível e solar. Por último, o fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ foi preparado para uso na degradação de rodamina B sob irradiação UV. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, espectrometria de absorção atômica de chama, distribuição de tamanho de partículas e espectroscopia de infravermelhos. Todos os materiais preparados nesse trabalho apresentaram propriedades intrínsecas que culminaram em resultados relevantes para a efetiva degradação dos poluentes orgânicos. A ozonização da melanoidina na presença de CoFe_2O_4 mostrou destacada eficiência de descoloração (98%) comparada com a ozonização não catalítica (75%). A ferrita suportada sobre as matrizes MgAl_2O_4 e ZSM-5 demonstrou maior atividade na degradação do corante amaranço quando comparado com a ferrita na forma isolada. O fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ exibiu uma taxa de reação de cerca de 2,5 vezes maior do que o catalisador Zn_2SnO_4 para a degradação da rodamina B.

Palavras-chave: Ozonização catalítica, Foto-Fenton, Fotocatalise Heterogênea, Catalisadores magnéticos.

ABSTRACT

This work aims to prepare cobalt ferrite (CoFe_2O_4) based-catalysts for use in the heterogeneous reactions of ozonation, photo-Fenton and photocatalysis aiming the decomposition of recalcitrant organic pollutants from aqueous solutions. Firstly, the CoFe_2O_4 catalyst was used in the ozonation reaction to decolorize the melanoidin from aqueous solution. Then, CoFe_2O_4 was incorporated on two inert supports (MgAl_2O_4 and ZSM-5) in order to evaluate their activities in the degradation of amaranth dye in photo-Fenton reactions under visible and solar irradiation. Finally, the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ photocatalyst was prepared for use in the degradation of rhodamine B under UV irradiation. The materials were characterized by X-ray diffraction, N_2 adsorption/desorption isotherms, scanning electron microscopy, X-ray dispersive energy spectroscopy, flame atomic absorption spectrometry, particle-size distribution and infrared spectroscopy. All the materials prepared in this work presented intrinsic properties that culminated in the relevant results for the effective degradation of organic pollutants. The catalytic ozonation of melanoidin in the presence of CoFe_2O_4 shows remarkable decolorization efficiency (98%) when compared with the non-catalytic ozonation (75%). The MgAl_2O_4 and ZSM-5-supported CoFe_2O_4 showed higher activity in the degradation of amaranth dye when compared to the ferrite alone. The $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ photocatalyst exhibited a reaction rate about 2.5 times faster than the Zn_2SnO_4 photocatalyst for the degradation of rhodamine B.

Keywords: Catalytic Ozonation, Photo-Fenton, Heterogeneous Photocatalysis, Magnetic Catalysts.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 1 – Diagrama representativo dos mecanismos interfaciais de sistemas Fenton heterogêneos catalisados por materiais à base de ferro.	20
Figura 2 – Esquema do mecanismo de fotocatalise heterogênea.	22

CAPÍTULO 3

3.1 ARTIGO I

Figure 1. Schematic diagram of reaction system.....	42
Figure 2. XRD pattern of CoFe_2O_4 (Inset at figure: Bars represent the CoFe_2O_4 reference according to JCPDS card no. 22-1086).	43
Figure 3. N_2 adsorption/desorption isotherms (a), and pore-size distribution curve (b) of CoFe_2O_4 sample.....	44
Figure 4. Particle-size distribution curve of CoFe_2O_4	45
Figure 5. FTIR spectrum of CoFe_2O_4	46
Figure 6. (a) SEM image and (b) EDS analysis of CoFe_2O_4 sample.....	47
Figure 7. Photographic image of magnetic CoFe_2O_4 particles.	47
Figure 8. Comparison of melanoidin decolorization by the non-catalytic (O_3) and catalytic ($\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) ozonation processes.	48
Figure 9. Pseudo-first-order plots for the melanoidin decolorization by non-catalytic (O_3) and catalytic ($\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) ozonation.....	49
Figure 10. Photographic image of melanoidin solutions collected during the heterogeneous catalytic ozonation ($\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) until 30 min of reaction time.	50
Figure 11. Melanoidin decolorization efficiency by the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{O}_3$ and O_3 processes at 30 min of reaction time without and with scavenger (isopropanol).	51
Figure 12. Mineralization profiles of melanoidin as a function of reaction time by the non-catalytic (O_3) and catalytic ($\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) ozonation processes.	52

3.2 ARTIGO II

Figura 1. Difractogramas das amostras CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$	64
Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) e distribuição do tamanho de poros (b) das amostras CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$	65
Figura 3. Micrografias e análise de EDX das amostras (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e (c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$	67

Figura 4. Imagens fotográficas dos materiais magnéticos (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e (c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ 68

Figura 5. Eficiência de (a) descoloração e (b) remoção de COT da solução de amaranço sob luz visível..... 69

Figura 6. Eficiência de (a) descoloração e (b) remoção de COT da solução de amaranço sob luz solar..... 71

3.3 ARTIGO III

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Zn_2SnO_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ (Inset at figure: Bars represent the Zn_2SnO_4 reference according to JCPDS Card No.74-2184)..... 80

Fig. 2. N_2 adsorption-desorption isotherms (a), and pore-size distribution curve (b) of Zn_2SnO_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ samples..... 81

Fig. 3. Photographic image of magnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ material 82

Fig. 4. UV-vis diffuse reflectance spectra and band-gap energy values of the (a) Zn_2SnO_4 and (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ samples. 84

Fig. 5. (a) SEM image, (b, c, d, e) elements mapping, and (f) EDS analysis of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ material. (Magnification: 3,000 X) 85

Fig. 6. (a) Degradation of the rhodamine B dye, (b) images of the dye solutions and (c) $\ln(C/C_0)$ versus reaction time for the Zn_2SnO_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ catalysts..... 88

Fig. 7. (a) Mass spectrum of Rhodamine B dye (b) showing the possible fragments formed from its degradation using the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ catalyst..... 89

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 – Potencial de oxidação para os principais agentes oxidantes.....	16
Tabela 2.2 – Sistemas e combinações de POAs.	17
Tabela 2.3 – Principais reações do sistema de Fenton.	19
Tabela 2.4 – Catalisadores suportados e seu desempenho na degradação de poluentes orgânicos em reações de POAs	29

CAPÍTULO 3

3.2 ARTIGO II

Tabela 1. Propriedades físicas das amostras.....	66
Tabela 2. Constantes de velocidade para a descoloração e mineralização do corante amarantho sob irradiação visível e solar.	72
Tabela 3. Teor de ferro lixiviado dos catalisadores após 240 min de reações de foto-Fenton.	72

3.3 ARTIGO III

Table 1 Pore properties of Zn_2SnO_4 and $CoFe_2O_4/Zn_2SnO_4$ samples	82
--	----

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	12
1.1 INTRODUÇÃO.....	12
1.2 Objetivos	13
1.2.1 Objetivo geral	13
1.2.2 Objetivos específicos.....	13
1.3 Caracterização do problema.....	14
1.4 A hipótese do trabalho	14
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 Processos Oxidativos Avançados	15
2.1.1 Fenton e foto-Fenton	17
2.1.2 Fotocatálise Heterogênea	21
2.1.3 Ozonização	23
2.2 Catalisadores heterogêneos em POAs	24
2.2.1 Ferrita de Cobalto	25
2.2.2 Catalisadores Suportados	27
2.2.3 Materiais para suporte	30
Referências da Revisão Bibliográfica.....	31
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS	37
3.1 ARTIGO I: Catalytic Ozonation of Melanoidinin Aqueous Solution over CoFe ₂ O ₄ Catalyst	37
3.2 ARTIGO II: Síntese de CoFe ₂ O ₄ sobre os suportes MgAl ₂ O ₄ e ZSM-5 para uso na degradação de poluente orgânico pelo processo foto-Fenton heterogêneo sob irradiação visível e solar.....	59
3.3 ARTIGO III: Preparation of highly efficient CoFe ₂ O ₄ /Zn ₂ SnO ₄ composite photocatalyst for the degradation of rhodamine B dye from aqueous solution	76
CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO GERAL.....	93
4.1 DISCUSSÃO.....	93
4.2 CONCLUSÃO GERAL	94

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

O aumento da atividade industrial nos últimos tempos, associado à crescente escassez de recursos naturais, vem aumentando significativamente a consciência ambiental e a busca do desenvolvimento sustentável. Sendo assim, surge a necessidade de ações que reduzam o impacto negativo da atividade antropogênica sobre a natureza. Grande parte do problema ambiental advém de processos industriais agressivos ao meio ambiente, em que há uma elevada geração de efluentes líquidos e emissões gasosas, além de resíduos sólidos, que promovem grande impacto ao meio ambiente. Os processos industriais da produção de fármacos, pesticidas, tintas, têxteis, destilarias, fermentação para produção de etanol, aminoácidos e leveduras são exemplos de processos que produzem alta vazão de efluentes líquidos contendo elevada carga de contaminantes orgânicos, cor acentuada e diversos produtos tóxicos ao homem e ao meio ambiente.

A maior dificuldade no tratamento desses efluentes é devido à presença de elevadas quantidades de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade. Sendo assim, torna-se difícil obter resultados satisfatórios para o tratamento desses efluentes pelos processos tradicionais de lodos ativados ou qualquer combinação de processos biológicos, físicos e químicos.

Estes fatos, associados às exigências mais restritas de padrões de descarga de efluentes, têm levado a esforços recentes de pesquisadores por métodos de tratamento mais eficientes. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido amplamente testados e aplicados na degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas geradas pelos setores industriais. Os POAs são baseados na geração de radicais hidroxila, que são altamente oxidantes e podem decompor rapidamente e não seletivamente inúmeros compostos. Entre estes processos podem ser citados: a Ozonização, Fotocatálise Heterogênea, Fenton e Foto-Fenton, além de outros processos combinados.

Os POAs vêm sendo vastamente estudado em sistemas de reações heterogêneas, por apresentarem melhores condições de operação e superar deficiências apresentadas nos sistemas homogêneos. Com isso, existe uma intensa busca por novos catalisadores, com melhores propriedades catalíticas para as aplicações em reações de decomposição de poluentes orgânicos, sendo que, dependendo das características destes catalisadores, os

mesmos podem ser utilizados tanto em sistemas de Fenton em meio heterogêneo quanto em Fotocatálise Heterogênea e Ozonização catalítica.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo principal produzir catalisadores à base de ferrita de cobalto para uso em reações heterogêneas de ozonização, foto-Fenton e fotocatalise visando a decomposição de poluentes orgânicos recalcitrantes em soluções aquosas.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral produzir partículas de ferrita de cobalto em sua forma isolada e suportadas em diferentes matrizes a fim de avaliá-las nas reações heterogêneas de ozonização, foto-Fenton e fotocatalise visando a decomposição de poluentes orgânicos em soluções aquosas.

1.2.2 Objetivos específicos

Para atender ao objetivo geral, faz-se necessário o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar partículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) isoladas e sobre diferentes materiais tais como aluminato de magnésio (MgAl_2O_4), zeólita ZSM-5 e estanato de zinco (Zn_2SnO_4);
- Realizar as caracterizações físico-químicas e morfológicas das partículas dos materiais preparados nesse trabalho;
- Avaliar a atividade do catalisador CoFe_2O_4 na reação de ozonização visando a descoloração de melanoidina em solução aquosa;
- Avaliar a influência dos suportes inertes MgAl_2O_4 e ZSM-5 na atividade do catalisador CoFe_2O_4 para a degradação de corante amaranth em reações de foto-Fenton sob irradiação visível e solar;
- Avaliar a atividade do fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ na degradação de rodamin B sob irradiação UV.

1.3 Caracterização do problema

O efluente industrial que contém uma grande variedade de poluentes orgânicos sendo considerado como um tipo de efluente de difícil tratamento, pois contém altos níveis de DQO e DBO, além de poder conter ainda sólidos suspensos e cor. Indústrias têxteis e de curtumes, por exemplo, produzem grandes quantidades de efluentes que contém compostos orgânicos que não são facilmente removidos por processos químicos e biológicos. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) apresentam um grande potencial de aplicação, em especial, como etapa de pré-tratamento de sistemas de tratamento de efluentes. Os POAs são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação. Podem ser consideradas como tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes. Os POAs são divididos em uma variedade de métodos, e dentre eles, reações heterogêneas de ozonização, foto-Fenton e fotocatalise são considerados métodos importantes e promissores para a degradação de poluentes orgânicos em efluentes líquidos de diferentes naturezas. Recentemente, muitos esforços vêm sendo feitos para preparar novos catalisadores altamente reativos visando à decomposição de poluentes orgânicos em soluções líquidas através do emprego de diferentes tipos de POAs. Dessa forma, acredita-se que o potencial dos catalisadores à base de ferrita de cobalto preparados nesse trabalho, pode ser mais bem explorado a partir do conhecimento de suas propriedades estruturais, para posterior avaliação nos processos oxidativos avançados.

1.4 A hipótese do trabalho

Procurar-se-á demonstrar nesse trabalho que os materiais à base de ferrita de cobalto, na forma isolada ou suportada, desenvolvem propriedades desejáveis e constituem excelentes catalisadores para aplicações em diversos tipos de processos oxidativos avançados. Após devidamente caracterizados, nossa hipótese será testada frente a estudos de reações heterogêneas de oxidação de contaminantes orgânicos em efluentes líquidos.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, apresenta-se uma breve revisão bibliográfica sobre os principais tipos de Processos Oxidativos Avançados. Também, são apresentadas informações sobre a utilização de catalisadores heterogêneos bem como o uso de suportes empregados para a decomposição de poluentes orgânicos.

2.1 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) baseiam-se na geração *in situ* de poderosos agentes oxidantes, como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Estes processos normalmente ocorrem em condições ambientes, tanto de temperatura quanto de pressão e podem promover oxidação completa de poluentes orgânicos com a formação de moléculas de CO_2 , H_2O e alguns sais inorgânicos ao final do processo, como mostra a reação 1 (BOCZKAJ e FERNANDES, 2017; BOKARE e CHOI, 2014).



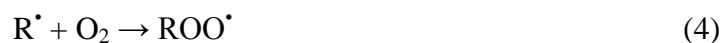
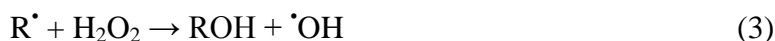
O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) tem um elevado potencial de oxidação (2,8 V), superior aos radicais sulfato, cloro, permanganato, íons persulfato, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3), apenas com potencial inferior ao flúor (3,03 V). Na Tabela 2.1 é possível observar o potencial de oxidação dos principais agentes oxidantes. As principais características do radical $\cdot\text{OH}$ são: curta duração, simples geração, poderoso oxidante, comportamento eletrofílico, ubíquo na natureza, altamente reativo e praticamente não seletivo (BOKARE e CHOI, 2014; SHAHIDI et al., 2015).

Tabela 2. 1 – Potencial de oxidação para os principais agentes oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila ([•] OH)	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1,67
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23
Bromo (Br ₂)	1,09

Fonte: (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

A ação de degradação do radical hidroxila de um poluente orgânico genérico (R) pode ser representada pelo mecanismo de reações (2 a 5), demonstrado a seguir (AMORIM et al., 2009).



Por estas características descritas anteriormente, os POAs são considerados processos alternativos de tratamento de águas residuais, que são capazes de degradar compostos orgânicos biorefratários. Dessa forma, os POAs podem ser úteis tanto no pré-tratamento para transformar poluentes recalcitrantes para que possam ser tratados biologicamente, quanto no pós-tratamento antes da sua descarga (BOCZKAJ e FERNANDES, 2017).

Os POAs podem ser classificados de acordo com a fase reativa, podendo esta ser homogênea ou heterogênea, ou pelo método da geração do radical hidroxila, podendo ser química, eletroquímica, sonoquímica ou fotoquímica. Existem vários tipos e combinações de POAs utilizados para geração dos radicais hidroxilas, sendo que cada um deles pode ser mais eficaz para certos tipos de poluente e condições operacionais. A Tabela 2.2 mostra exemplos de algumas destas combinações em sistemas homogêneos e heterogêneos.

Tabela 2. 2 – Sistemas e combinações de POAs.

Sistema	Com radiação	Sem radiação
Homogêneo	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /UV	Fe ²⁺ / H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	
Heterogêneo	Catalisador/UV	Catalisador/ H ₂ O ₂
	Catalisador/ H ₂ O ₂ /UV	Catalisador/ O ₃

Fonte: Adaptado (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Nas subseções seguintes, serão analisados os POAs focando principalmente nos sistemas heterogêneos, envolvendo reações de Fenton, Fotocatálise Heterogênea e Ozonização, os quais são alvo desse estudo.

2.1.1 Fenton e foto-Fenton

A reação de Fenton é um POA clássico e comumente o mais usado em aplicações ambientais. Este recebe grande atenção por seu alto rendimento de radical hidroxila gerado pela combinação de peróxidos (principalmente o peróxido de hidrogênio) e íons ferrosos em meio ácido (ZHOU et al., 2014; MAEZONO et al., 2011). O Fenton possui etapas e reagentes de natureza segura e ambientalmente amigável, princípios de funcionamento relativamente simples, tempo curto de reação e ausência de limitação de transferência de massa (VELÁSQUEZ et al., 2014).

Na reação de Fenton tradicional, a taxa de degradação do contaminante na primeira fase é maior, devido à rápida geração do radical hidroxila, proveniente da presença de Fe²⁺ na solução, conforme demonstra a reação (6). Na segunda fase, a taxa de degradação diminui com

a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} , devido estes íons férricos reagirem com H_2O_2 , e produzirem radicais hidroperoxilas ($\cdot\text{OOH}$) ($E^\circ = 1,65 \text{ V}$), que são menos reativos que os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$) produzidas na primeira fase, conforme mostrado na reação (7) (ROMERO et al., 2015; DE LUNA et al., 2013). Estas duas primeiras fases representam as reações de iniciação, usadas para descrever o mecanismo básico do sistema de Fenton homogêneo. Além disso, o processo total envolve outras reações divididas em reações de propagação e de terminação, apresentadas na Tabela 2.3 (MUNOZ et al., 2015).

Apesar das inúmeras vantagens apresentadas e ser um dos métodos mais eficazes para degradação de poluentes orgânicos presentes nas águas residuais, a reação de Fenton tradicional em meio homogêneo apresenta algumas limitações que devem ser superadas. Primeiro, o pH extremamente ácido (pH 2-3) é necessário para evitar a precipitação do hidróxido férrico, fazendo com que seja necessário realizar a neutralização do meio antes do descarte no meio ambiente (CIHANOĞLU et al., 2015; ZHUANG et al., 2015). Segundo, a produção de lama de óxido de ferro no final do processo gera um problema para disposição final desse resíduo (BOKARE e CHOI, 2014). Por último, o esgotamento do Fe^{2+} no meio reacional pelo fato da taxa de regeneração de Fe^{2+} ser muito mais baixa do que a sua taxa de consumo (HOU et al., 2015).

Devido aos problemas apresentados no Fenton homogêneo, nos últimos anos, a maioria dos estudos e das aplicações está direcionada para os processos de Fenton em meio heterogêneo, que vem demonstrando ser uma alternativa promissora. A utilização do sistema heterogêneo permite a recuperação e reutilização dos catalisadores à base de ferro. Além disso, também possibilita a operação em uma faixa de pH mais ampla, e por estes motivos tem atraído cada vez mais atenção dos pesquisadores (SOON e HAMEED, 2013).

A reação de Fenton em meio heterogêneo pode gerar radicais hidroxila altamente reativos a partir de reações entre catalisadores sólidos recicláveis e peróxido de hidrogênio tanto em meio ácido ou próximo a neutro (HE et al., 2016). Nesse sistema heterogêneo de Fenton, o ferro é estabilizado dentro de espaços nas intercâmbios da estrutura do catalisador e pode efetivamente produzir radicais hidroxila a partir da oxidação do peróxido de hidrogênio, em um pH amplo, sem que ocorra a precipitação de hidróxido de ferro (GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2010).

Tabela 2.3 – Principais reações do sistema de Fenton.

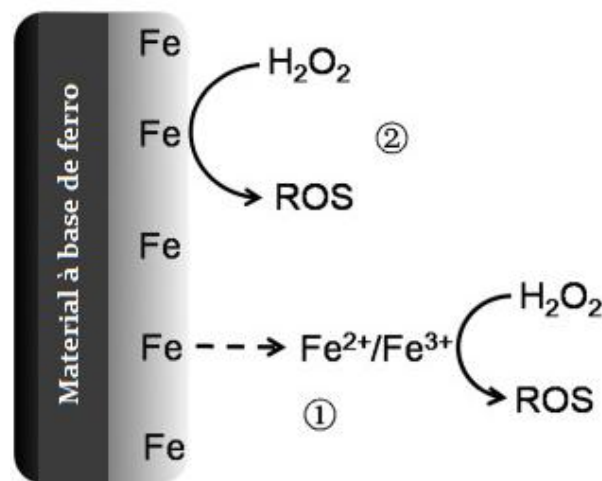
Fase	Eq.	Reação	Constante de velocidade ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)	Referências
Iniciação	(6)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	55	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
	(7)	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HOO}^\bullet + \text{H}^+$	$2,00 \times 10^{-3}$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
Propagação	(8)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HOO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$3,30 \times 10^7$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE 2007)
	(9)	$\text{RH} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$		(BELTRAN et al., 2001)
	(10)	$\text{R}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{RH} + \text{Fe}^{3+}$		(BELTRAN et al., 2001)
	(11)	$\text{R}^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Fe}^{2+}$		(BELTRAN et al., 2001)
Terminação	(12)	$\text{R}^\bullet + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{R-R}$		(BELTRAN et al., 2001)
	(13)	$\text{Fe}^{3+} + \text{HOO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$7,82 \times 10^5$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
	(14)	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,20 \times 10^8$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
	(15)	$\text{Fe}^{2+} + \text{HOO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,34 \times 10^6$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
	(16)	$\text{HOO}^\bullet + \text{HOO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2,33 \times 10^6$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
	(17)	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7,15 \times 10^9$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
	(18)	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,20 \times 10^9$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)

Fonte: (MUNOZ et al., 2015)

Segundo Dulova et al. (2011), existem quatro vantagens quando se utiliza materiais contendo ferro como catalisador: primeira, o catalisador pode ser facilmente removido da água residuária tratada por sedimentação e/ou filtração; segunda, a vida do catalisador pode ser prolongada a partir da sua reciclagem; terceira, pode se trabalhar com uma ampla faixa de pH inicial da água residuária, até em uma gama neutra (tal como pH 5-9); quarta, o sistema de reação não é muito afetado pelo carbonato inorgânico.

No sistema de Fenton heterogêneo é proposto dois mecanismos de reações interfaciais possíveis representados na Figura 1, sendo um mecanismo homogêneo de Fenton induzido, onde o ferro de superfície do catalisador é lixiviado, e o mecanismo de catálise heterogênea na superfície do material. No entanto, até o momento ainda é difícil distinguir os dois mecanismos, sendo que ambos os mecanismos podem coexistir (TYRE et al., 1991; HE et al., 2016).

Figura 1 – Diagrama representativo dos mecanismos interfaciais de sistemas Fenton heterogêneos catalisados por materiais à base de ferro.

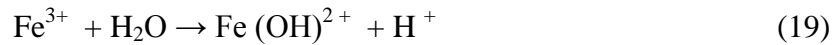


① Mecanismo Fenton homogêneo induzido por ferro de superfície lixiviado e ② Mecanismo de catálise heterogêneo. (*ROS : espécies reativas de oxigênio).

Fonte: (HE et al., 2016)

Outro aspecto importante sobre as reações de Fenton, é que este sistema pode ser aprimorado com um ganho significativo na eficiência global da oxidação através da utilização de uma fonte externa de irradiação, configurando assim o sistema de Foto-Fenton. A reação foto-Fenton é uma combinação de reagentes de Fenton e luz UV-Vis que promove um ganho adicional na produção de radicais $\cdot\text{OH}$, através da fotorredução de íons férricos (Fe^{3+}) a íons

ferrosos (Fe^{2+}) e da fotólise de peróxido de hidrogênio que produz radicais $\cdot\text{OH}$ diretamente. O mecanismo dessas reações está representado a seguir (19 a 21) (POURAN et al., 2014; NAVALON et al., 2010).



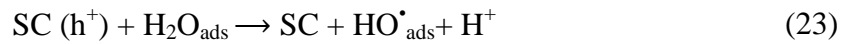
2.1.2 Fotocatálise Heterogênea

Entre os POAs usados para a purificação de água, a fotocatálise heterogênea é uma tecnologia eficiente, econômica e ecológica de remoção de impurezas orgânicas, o qual se baseia no uso de luz e um semicondutor (fotocatalisador) para gerar espécies oxidantes e redutoras (MOLINARI et al., 2017). Assim, o princípio da fotocatálise heterogênea é basicamente a ativação de um semicondutor com sol ou luz artificial. Durante esse processo, o semicondutor iluminado pela luz do comprimento de onda adequado gera espécies ativas, que degradam os compostos orgânicos dissolvidos em água (SZCZEPANIK, 2017).

O material semicondutor, no caso o fotocatalisador, possui em sua estrutura eletrônica uma banda de valência (BV) região de energia mais baixa, e uma de banda de condução (BC) região de energia mais alta, separados por uma energia de *band gap* (E_{BG}). A energia E_{BG} é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de baixa energia (BV) para a banda de alta energia (BC). Assim, no momento que esse fotocatalisador é irradiado por fótons (energia solar ou artificial) com energia ($h\nu$) igual ou superior ao seu nível de E_{BG} , os elétrons (e^-) são excitados da BV para a BC, deixando uma lacuna (h^+), como mostra o esquema da Figura 2. Assim os e^- e os h^+ possibilitam que ocorram os processos de oxidação e redução (MOLINARI et al., 2017). Para um semicondutor genérico (SC), este processo pode ser expresso como:



Essas lacunas (h^+) da banda de valência têm um potencial suficientemente positivo para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ de moléculas de água adsorvidas sobre a superfície do semicondutor, como mostra a reação 23.

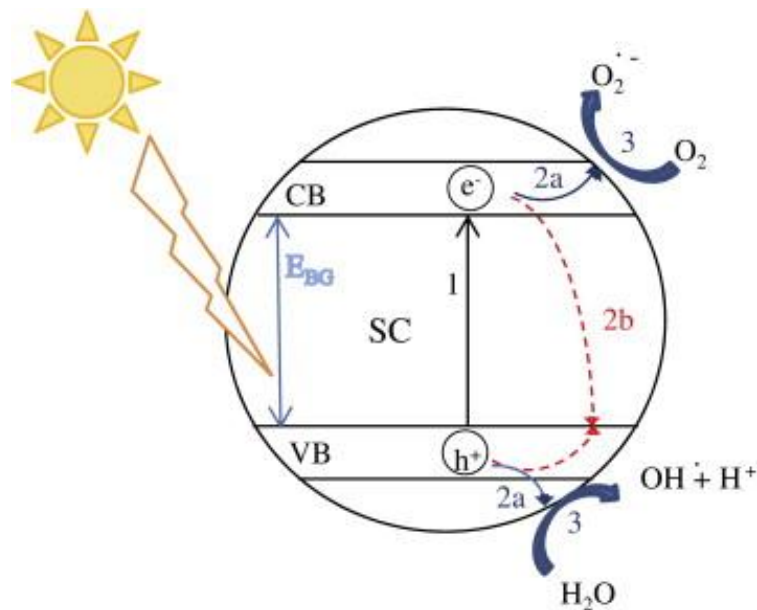


Já os elétrons (e^-) na banda de condução reduzem o oxigênio adsorvido ao radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$, conforme mostrado na reação 24.



Segundo Molinari et al. (2017), o processo fotocatalítico global pode ser resumido em quatro etapas: (I) absorção de luz seguida pela geração do par elétron-lacuna (e^-/h^+); (II) adsorção dos reagentes; (III) reação redox (redução e oxidação); (IV) dessorção dos produtos.

Figura 2 – Esquema do mecanismo de fotocatalise heterogênea.



(1) geração de pares elétron-lacuna, (2a) separação de carga e migração para locais de reação superficial e para (2b) locais de recombinação e (3) reação química superficial em locais ativos.

Fonte: (ÂNGELO et al., 2013)

Contudo para que um semicondutor seja fotoquimicamente ativo, o potencial da lacuna fotogerado da banda de valência deve ser suficientemente positivo para gerar os radicais $\cdot\text{OH}$, que podem subsequentemente oxidar o poluente orgânico. O potencial redox dos elétrons fotogerados da banda de condução devem ser suficientemente negativo para

poder reduzir o oxigênio adsorvido ao superóxido. Assim, a água adsorvida na superfície das partículas do fotocatalisador é essencial para a fotocatalise, uma vez que fornece o suporte eletrolítico necessário para a reação redox promovida pelos pares e^-/h^+ gerados pelo semicondutor excitado (ÂNGELO et al., 2013).

2.1.3 Ozonização

O ozônio (O_3) é um oxidante ambientalmente amigável usado em várias aplicações como na purificação de água para consumo e no tratamento de águas residuais. Apresenta alto caráter oxidante (2,07 V, Tabela 2.1), propriedade fundamental para o tratamento de efluentes de características recalcitrantes, possibilitando assim atingir eficiência satisfatória na decomposição de poluentes orgânicos. A sua utilização também pode promover aumentos significativos na biodegradabilidade dos efluentes e, assim, na melhoria da eficiência de processos biológicos sequenciais (SOUZA et al., 2013). Segundo Mahmoud e Freire (2007), a utilização do ozônio no tratamento e desinfecção de águas residuais se destaca fortemente por dois motivos: o primeiro por ser um forte agente oxidante e o segundo por não ser uma fonte intrínseca de poluição. A primeira propriedade permite que o ozônio possa oxidar uma série de compostos inorgânicos e orgânicos, e a segunda impede a formação de subprodutos (íons de metais pesados e compostos organoclorados, respectivamente) que podem ser até mais tóxicos que os compostos poluentes originais (MAHMOUD e FREIRE, 2007).

O ozônio deve ser gerado *in situ*, por ser um gás altamente reativo em condições normais. A maneira mais utilizada para sua geração é por meio do método de descarga por efeito corona, sendo este atualmente utilizado em praticamente todos os ozonizadores disponíveis comercialmente (KOTSAKIS et al., 2017). Neste sistema, uma corrente gasosa de ar ou oxigênio puro passa entre dois eletrodos, sendo submetida a uma elevada diferença de potencial. Nesse momento acontece o rompimento das ligações duplas da molécula de oxigênio, gerando espécies radiculares do oxigênio, as quais se recombinaem com as moléculas de oxigênio ali presentes no meio gasoso, como mostra as reações 25 e 26, a seguir (SCARATTI, 2015).



O ozônio pode oxidar os compostos orgânicos por duas vias possíveis de degradação, sendo, uma direta pelo ozônio molecular e a outra via indireta pela ação dos radicais $\bullet OH$. A

ozonização direta é promovida sob condições de pH ácido ($\text{pH} \leq 4$), onde o ozônio é estável, podendo assim reagir diretamente com os compostos orgânicos. Já a indireta ocorre em meio básico ($\text{pH} \geq 10$), onde o ozônio se decompõe rapidamente para produzir radicais hidroxila e outras espécies radicalares. Em condições de pH neutro, em torno de 7, ambas as vias direta e indireta podem simultaneamente ocorrer (WU et al., 2008).

No entanto, os processos de ozonização direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , e ao comparar os potenciais de oxidação, verifica-se a superioridade do radical hidroxila em relação ao ozônio (Tabela 2.1). Dessa forma, a ozonização indireta, por ser mais efetiva, costuma ser a forma mais empregada. Além do ajuste do pH, a ozonização indireta também pode ser promovida pelo uso combinado do ozônio com catalisadores e sob irradiação de luz UV (NAWROCKI e KASPRZYK-HORDERN, 2010).

Segundo Nawrocki e Kasprzyk-hordern (2010), a ozonização catalítica permite a formação eficaz de radicais hidroxila também a um pH baixo e pode proporcionar rápida degradação de poluentes orgânicos, com uma mineralização mais eficaz tanto de micropoluentes como de matéria orgânica natural. Assim, atualmente, muitos autores concentraram suas atenções em combinar as duas abordagens de ozônio e catalisadores homogêneos ou heterogêneos, a fim de aumentar o grau da reação do ozônio com substâncias orgânicas e operar a decomposição do ozônio (AHMADI et al., 2017).

2.2 Catalisadores heterogêneos em POAs

Conforme mencionado no item 2.1, os POAs também podem ser classificados de acordo com a fase reativa podendo ser esta homogênea ou heterogênea. No entanto, os processos homogêneos apresentam algumas desvantagens, como geração de lodo, dificuldade na recuperação do catalisador, faixa de pH limitada, que podem ser superadas com o emprego dos processos heterogêneos. Portanto, atualmente, a maioria dos estudos envolvendo POAs está direcionada aos processos com catalisadores heterogêneos (SABLE et al., 2015; BARHOUMI et al., 2017).

Segundo Sable et al. (2015), as principais vantagens dos processos heterogêneos são, a não produção de lodo de ferro (Fenton), ambientalmente amigável e a fácil separação do catalisador da solução, possibilitando sua reciclabilidade.

Nos sistemas heterogêneos, as alterações químicas são promovidas na superfície do catalisador sólido, onde se encontram os sítios ativos. As reações entre as substâncias reagentes e os compostos orgânicos são influenciadas pela taxa de transferência de massa e capacidade de adsorção do catalisador. Ao final de uma reação, as moléculas de produto são desorvidas da superfície do catalisador sólido, deixando livre novamente os sítios ativos para que um novo conjunto de moléculas do reagente possa ser adsorvida e posteriormente reagir, assim fechando um ciclo. Desta forma, é evidenciada a importância das características da superfície e da estrutura de poros do catalisador sólido, pois estes irão afetar fortemente sobre as reações envolvidas (SOON e HAMEED, 2011; BARHOUMI et al., 2017).

Existe uma vasta quantidade de catalisadores heterogêneos conhecidos reportados na literatura para utilização nos POAs, tanto em processos de Fenton, como Fotocatálise heterogênea e Ozonização catalítica. Nos processos de Fenton, podemos destacar os minerais de ferro, sendo os mais utilizados, a magnetita (Fe_3O_4), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) (POURAN et al., 2014). Na fotocatalise heterogênea, o semicondutor que mais se destaca é o dióxido de titânio (TiO_2) (AN et al., 2017). Nos processos de ozonização catalítica, tem-se alguns óxidos metálicos (Fe_2O_3 , MnO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) como os mais utilizados (QIN et al., 2009).

Os fotocatalisadores comumente utilizados, como é o caso do dióxido de titânio, possuem lacunas de banda larga (> 3.1 eV) sendo assim, capazes de utilizar apenas uma pequena porção de luz solar na região do ultravioleta (UV). Assim, o fotocatalisador que possuir menor lacuna com capacidade de absorver energia solar visível é o ideal, devido à maior disponibilidade desta energia, sendo entorno de 46%, enquanto que a UV representa apenas 5% da energia total do sol (CASBEER et al., 2012). Portanto, o desenvolvimento de fotocatalisadores capazes de utilizar energia solar segura e sustentável de forma eficaz é de suma importância. Com isso, atualmente ainda se faz necessário à busca de novos catalisadores heterogêneos com melhores propriedades catalíticas, sempre visando a melhor eficiência possível pelo menor custo, para que se possa assim, viabilizar a utilização deste catalisador em escala industrial.

2.2.1 Ferrita de Cobalto

Novos sistemas envolvendo a combinação dos óxidos de ferro com diferentes metais de transição têm sido empregados com sucesso, com excelente atividade catalítica (POURAN

et al., 2014). A maior vantagem na utilização dos metais de transição se dá pelo menor custo, sendo tão ativos e estáveis quimicamente quanto aos metais preciosos.

Segundo Casbeer et al. (2012), a utilização dos catalisadores de ferrita da forma MFe_2O_4 (onde M representa o cátion de um metal) como fotocatalisadores de absorção de luz visível para a degradação de contaminantes na água, vem atraindo atenção de muitos pesquisadores. O uso das ferritas para a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos e inorgânicos, corantes específicos e bactérias, tem sido estudado e, até o momento, sendo considerado um processo promissor para a purificação ambiental.

Como nas demais ferritas, a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) possui propriedades magnéticas, característica que permite que o catalisador possa ser facilmente separado e recuperado ao final do tratamento por um campo magnético, sendo muito importante para as aplicações práticas no tratamento de águas residuais em escala industrial (HE e LU, 2017; GAN et al., 2016). A ferrita de cobalto também apresenta elevada estabilidade química e térmica e alta capacidade de transferência de elétrons (GAN et al., 2016; MOURA et al., 2017). Outra característica de grande relevância desse material é seu intervalo de banda estreito (baixo *band gap*), ou seja, permitem que sejam fotocatalisadores eficazes sob irradiação de luz no comprimento de onda no visível, sendo capazes de realizar a fotoredução e fotooxidação de compostos orgânicos (SHARMA e SINGHAL, 2014). Outra propriedade a se destacar é a sua estrutura espinélio do cristal, o que aumenta a eficiência do catalisador, devido aos locais extras catalíticos disponíveis em virtude da rede cristalina. Também, é importante notar que estas ferritas possuem energia de *band gap* menores em relação a outros catalisadores comumente utilizados com atuação na luz visível. A ferrita de cobalto especialmente possui um dos menores valores entre as demais, onde podemos encontrar na literatura valores em torno de 1,3 eV (CASBEER et al., 2012; DUANGJAM et al., 2016; GAN et al., 2016).

A eficiência catalítica das ferritas ($CoFe_2O_4$) como fotocatalisadores pode melhorar ainda mais quando utilizada em conjunto com um agente oxidante, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), caracterizando uma reação do tipo Fenton. Essa reação ocorre devido à presença dos cátions de ferro na estrutura das ferritas. Baldrian et al. (2006) mostraram em seu estudo que as ferritas podem ser eficazes em sistemas de tipo Fenton em pH neutro a básico. Foi constatado que a produção dos radicais $\cdot OH$, pode ser eficaz a um pH de 4-8 para $MnFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e Fe_3O_4 . Também em certos casos, a gama de pH eficaz pode ser ampliado ainda mais, onde $CuFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ ainda produzem $HO\cdot$ até $pH \cong 12$ e $MnFe_2O_4$ permanece eficaz em $pH \cong 2$.

O uso das ferritas suportadas em alguns materiais também tem demonstrado ser uma nova maneira de melhorar a eficiência catalítica das ferritas como fotocatalisadores (CASBEER et al., 2012). Gan et al. (2016) relataram o uso da ferrita de cobalto acoplada a um semicondutor (Ag_3PO_4) para a formação de um nanocompósito, demonstrando um ganho na eficiência do fotocatalisador devido às melhores propriedades adquiridas como maior área de superfície específica, melhor eficiência na absorção de luz e redução do intervalo de banda do semicondutor, isto é, sendo fotoativo com menor energia de *band gap*.

Assim, no próximo item será discutida a utilização de catalisadores suportados para a aplicação em POAs.

2.2.2 Catalisadores Suportados

Nos processos catalíticos heterogêneos, os catalisadores podem ser empregados na forma mássica ou suportados sobre uma matriz catalítica. Nos catalisadores mássicos, a sua composição química tanto na superfície quanto no interior de sua partícula é a mesma. Distintamente nos catalisadores suportados, onde a natureza da superfície das partículas, contendo a fase ativa, é quimicamente diferente do interior, sendo a fase ativa dispersa num suporte inerte ou em um material que constitui uma segunda fase ativa, constituindo um catalisador bifuncional (OPEL et al., 2011). A possibilidade de uma combinação de diferentes materiais, com distintas propriedades, vem atraindo muita atenção dos pesquisadores. Dessa forma, a utilização de suportes para potencializar o desempenho de novos catalisadores vem se destacando. Na Tabela 2.4 podem ser observados alguns estudos que reportam a utilização de catalisadores suportados em reações de decomposição de diversos poluentes orgânicos.

Segundo Lillo e Fica (2006), a utilização dos suportes proporciona uma melhora nas propriedades dos catalisadores, como o aumento da área de superfície do catalisador, pelo fato de ser provido por uma matriz que permite a dispersão do material em pequenas partículas. Também inibe a sinterização do material cataliticamente ativo e aumenta sua hidrofiliabilidade e sua estabilidade térmica, hidrolítica e química.

Oliveira et al. (2016) apontaram a utilização de suportes como uma prática que proporciona maior velocidade nas reações de decomposição, devido à melhor interação atribuída entre as moléculas poluentes e os radicais hidroxila formados na superfície das partículas do catalisador suportado. Nesse trabalho, nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) foram suportadas sobre a zeólita ZSM-5. Os resultados mostraram que o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$

5 foi significativamente mais eficiente em relação ao Fe_2O_3 sozinho, usado como referência na degradação de corante orgânico.

Di Paola et al. (2012) apresentaram em parte de sua revisão, inúmeros estudos de materiais suportados, evidenciando o aumento da eficiência fotocatalítica do TiO_2 suportado em diferentes matrizes como carvão ativado e nanotubos. Estes estudos mostram mudanças nas propriedades morfológicas e eletrônicas do TiO_2 a fim de melhorar sua fotoeficiência.

Na revisão de Casbeer et al. (2012), destaca-se a utilização de catalisadores suportados que combinam duas fases ativas. Nesse trabalho, expõem-se exemplos de ferritas combinadas com TiO_2 , demonstrando um efeito sinérgico entre os materiais, que produz um aumento efetivo na atividade fotocatalítica de ambos os materiais quando comparados com estes sozinhos (não suportados). Também, é destacado o fato que, com a adição das ferritas ao TiO_2 , os compósitos tornam-se efetivos sob irradiação de luz visível, enquanto o TiO_2 sozinho é efetivo somente sob luz UV. Outro fato relevante que é destacado, sobre o uso combinado de diferentes fotocatalisadores, se possibilita que ocorra a diminuição do efeito de recombinação dos pares e^-/h^+ . Assim, ao combinar estes materiais, cada um com diferentes posições de lacuna, pode-se efetivamente provocar uma maior separação dos pares e^-/h^+ , permitindo que mais dessas espécies possam estar disponíveis para as reações de oxidação e redução.

Para a síntese dos catalisadores suportados, geralmente são utilizadas as técnicas de impregnação incipiente ou por deposição via síntese hidrotérmica e/ou solvotérmica. A impregnação incipiente pode ser realizada pela incorporação de um sal de ferro dissolvido em álcool isopropílico sobre o suporte, evaporando o solvente por aquecimento e, posterior calcinação em atmosfera oxidante com a finalidade de formar a fase ativa (ZAMORA et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2016). Na síntese hidrotérmica e/ou solvotérmica, basicamente a solução do precursor a ser formado e o suporte, são inseridos no interior de autoclaves e submetidos a tratamento térmico (LIU et al., 2007; ZHONG et al., 2010).

Tabela 2.4 – Catalisadores suportados e seu desempenho na degradação de poluentes orgânicos em reações de POAs

Catalisador	Composto / concentração inicial	Condição operacional				Condição ideal	Referências
		[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[Cat] (g L ⁻¹)	pH	T (°C)		
Fe ₃ O ₄ -MWCNTs ^a	Ácido laranja II / 0,25 mM	510	0,5	3,5	25	94% de degradação em 30 min de reação	(DENG et al., 2012)
Fe-SiO ₂	Ácido azul 29 / 50mg L ⁻¹	340	0,4	3,0	26 ± 2	98% de degradação no primeiro ciclo e 89 % no quarto ciclo, ambos em 100 min de reação	(SOON e HAMEED, 2013)
CoFe ₂ O ₄ / TNTs ^b	Rodamina B / 100 mg L ⁻¹	-	0,2	10	20	100% degradação em 30 min de reação e remoção de 51% de COT em 60 min de reação	(DU et al., 2016)
^c B-nZVI	Rosso Zetanyl B-NG / 100 mgL ⁻¹	272	0,11	3,0	25 ± 2	93 % de descoloração e remoção de 58 % de COT em 60 min de reação	(KERKEZ et al., 2014)
^d K-nZVI	Rosso Zetanyl B-NG / 100 mgL ⁻¹	272	0,22	3,0	25 ± 2	92 % de descoloração e remoção de 51% de COT em 60 min de reação	(KERKEZ et al., 2014)
^e NC-nZVI	Rosso Zetanyl B-NG / 100 mgL ⁻¹	272	0,17	3,0	25 ± 2	92% de descoloração e remoção de 57% de COT em 60 min de reação	(KERKEZ et al., 2014)
Fe ₂ O ₃ /ZSM-5	Amaranto / 50mg L ⁻¹	272	0,5	3,0	25 ± 2	100% de descoloração no primeiro ciclo e 88% no terceiro ciclo, ambos em 45 min de reação	(OLIVEIRA et al., 2016)
Fe/ZSM-5	Laranja II / 0,1 mM	204	-	3,0	70	91% de descoloração e 36% de mineralização, no estado estacionário, utilizado sistema contínuo.	(QUEIRÓS et al., 2015)

^aMWCNTs: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas; ^bTNTs: Nanotubos de titânio; ^cB-nZVI: Argila bentonita- ferro de valência zero em nanoescala; ^dK-nZVI: Argila caulinita - ferro de valência zero em nanoescala, ^eNC-nZVI: Argilas nativas- ferro de valência zero em nanoescala.

Fonte: Autor.

2.2.3 Materiais para suporte

Inúmeros materiais com potencial para ser utilizado como suporte podem ser citados. No entanto, neste item, o foco estará voltado para três destes materiais, o aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$), zeolita ZSM-5 e estanato de zinco (Zn_2SnO_4).

O espinélio de aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) é um óxido ternário que tem atraído grande interesse devido suas propriedades únicas que o habilita a ser utilizado como um material como suporte. Dentre as propriedades, destacamos a alta resistência ao ataque químico, alto ponto de fusão, boa resistência mecânica a temperatura ambiente e a temperaturas elevadas, baixa constante dielétrica, excelentes propriedades ópticas, baixa expansão térmica e boas propriedades catalíticas (HECK et al., 2005). O aluminato de magnésio é amplamente utilizado como um adsorvente de corantes, catalisador ou suporte de catalisador em várias aplicações (VITORINO et al., 2016). Sua aplicação atual é como suporte para catalisadores metálicos e tem proporcionado bons resultados devido a algumas propriedades atraentes, como baixa acidez, caráter hidrofílico, alta resistência térmica e boa interação com a fase metálica, que são de interesse para fins catalíticos (NUERNBERG et al., 2012; NUERNBERG et al., 2013).

Devido à suas redes cristalinas que são ordenadas em nível atômico, as zeólitas têm sido utilizadas como excelentes catalisadores sólidos de caráter ácido, sendo empregadas como peneiras moleculares, trocadoras de íons e como catalisadores ácidos (RINALDI, 2009). São utilizadas em grande escala em processos industriais como sólidos ácidos e também como catalisadores de oxidação, estando assim entre os principais catalisadores heterogêneos utilizados (NAVALON et al., 2010). Entre os vários suportes disponíveis, a zeólita ZSM-5, devido às suas propriedades intrínsecas tais como alta porosidade, grande área de superfície, acidez, hidrofiliçidade, estabilidade térmica, alto poder de adsorção e baixo custo, vem sendo utilizada eficazmente como suporte de diferentes catalisadores nos processos de oxidação em POAs (QUEIRÓS et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2016).

O estanato de zinco (Zn_2SnO_4), com sua estrutura de espinélio inverso, é conhecido por sua alta condutividade elétrica e alta mobilidade eletrônica, o qual é adequado para a maior parte de aplicações como material de detecção de gás, adsorvente para remoção de corante e como fotocatalisador para a degradação de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas (FOLETTO et al., 2013; HABIBI e MARDANI, 2017). Este material apresenta estrutura mesoporosa, com uma destacada área de superfície específica e tamanho de poros,

propriedades essas importantes que o qualificam como um material com elevado potencial para aplicação como suportes em processos de fotocatalise (FOLETTTO et al 2013).

Referências da Revisão Bibliográfica

AHMADI, M.; KAKAVANDI, B.; JAAFARZADEH, N.; BABAEI, A. Catalytic ozonation of high saline petrochemical wastewater using PAC@Fe^{II}Fe₂^{III}O₄: Optimization, mechanisms and biodegradability studies. **Separation and Purification Technology**, v. 177, p. 293–303, 2017.

AMORIM, C. C. D.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA R. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, p. 543-550, 2009.

AN, H-R.; PARKA, Y.; HUHB, J.; KIMA, H.; LEE, Y-C.; LEE Y., HONG, Y.; LEE, H. Nanoporous hydrogenated TiO₂ photocatalysts generated by underwater discharge plasma treatment for solar photocatalytic applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 211, p. 126–136, 2017.

ÂNGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L.; MENDES, A.; An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 522–539, 2013.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.

BALDRIAN, P.; MERHAUTOVA, V.; GABRIEL, J.; NERUD, F.; STOPKA, P.; HRUBY, M.; BENES, M. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. **Appl. Catal., B**, v. 66, p. 258-264, 2006.

BARHOUMI, N.; OLVERA-VARGAS, H.; OTURAN, N.; HUGUENOT, D.; GADRI, A.; AMMAR, S.; BRILLAS, E.; Oturan, M. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the antibiotic tetracycline by the novel heterogeneous electro-Fenton process with solid catalyst chalcopyrite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 637–647, 2017.

BELTRAN DE HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES, J. A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 45, p. 85-90, 2001.

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, 2017.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 275, p. 121-135. 2014.

CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X-Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 87 p. 1–14, 2012.

CIHANOĞLU, A.; GÜNDÜZ, G.; DÜKKANC, M. Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 687-699, 2015.

DE LUNA, M.D.G.; BRIONES, R.M.; SU, C.-C.; LU, M.-C. Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. **Chemosphere**, v. 90, p. 1444-1448, 2013.

DENG, J.; WEN, X.; WANG, Q. Solvothermal in situ synthesis of Fe₃O₄-multi-walled carbon nanotubes with enhanced heterogeneous Fenton-like activity. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 3369-3376, 2012.

DI PAOLA, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 3-29, 2012.

DU, Y.; MAB, W.; LIUA, P.; ZOUB, B.; MA, J. Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles supported on titanate nanotubes (CoFe₂O₄/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 308, p. 58–66, 2016.

DUANGJAM S.; WETCHAKUN, K.; PHANICHPHANT, S.; WETCHAKUN, N.; Hydrothermal synthesis of novel CoFe₂O₄/BiVO₄ nanocomposites with enhanced visible-light-driven photocatalytic activities. **Materials Letters**, v. 181, p. 86-91, 2016.

DUESTERBERG, C. K.; COOPER, W. J.; WAITE, T. D. Fenton-Mediated Oxidation in the Presence and Absence of Oxygen. **Environ Sci Technol**, v. 39, p. 5052-5058, 2005.

DUESTERBERG, C. K.; WAITE, T. D. Kinetic Modeling of the Oxidation of p-Hydroxybenzoic Acid by Fenton's Reagent: Implications of the Role of Quinones in the Redox Cycling of Iron. **Environ Sci Technol**, v. 41, p. 4103-4110, 2007.

DULOVA, N.; TRAPIDO, M.; DULOV, A.; Catalytic degradation of picric acid by heterogeneous Fenton-based processes, **Environ. Technol.**, v. 32, p. 439 – 446, 2011.

FOLETTTO, E. L.; SIMÕES, J.; MAZUTTI, M.; JAHN, S.; MULLER, E.; PEREIRA, L.; FLORES, E. Application of Zn₂SnO₄ photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight. **Ceramics International**, v. 39, p. 4569–4574, 2013.

FOLETTTO, E. L.; ALVES, R. W. ; JAHN, S. L. Preparation of Ni/Pt Catalysts Supported in Spinel (MgAl₂O₄) for methane reforming reaction. **Journal of Power Sources**, v. 161, p. 531-534, 2006.

GAN, L.; XU, L.; QIAN, K. Preparation of core-shell structured CoFe₂O₄ incorporated Ag₃PO₄ nanocomposites for photocatalytic degradation of organic dyes. **Materials and Design**, v. 109, p. 354-360, 2016.

GARRIDO-RAMÍREZ, E.G.; THENG, B.K.G.; MORA, M.L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions e a review. **Appl. Clay Sci.**, v. 47, p. 182-192, 2010.

HABIBI, M. H.; MARDANI, M. Synthesis and characterization of bi-component $ZnSnO_3/Zn_2SnO_4$ (perovskite/spinel) nano-composites for photocatalytic degradation of Intracron Blue: Structural, opto-electronic and morphology study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 238, p. 397-401, 2017.

HE, H.-Y.; LU, J. Highly photocatalytic activities of magnetically separable reduced graphene oxide- $CoFe_2O_4$ hybrid nanostructures in dye photodegradation. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 374–381, 2017.

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of environmental sciences**, v. 39, p. 97 – 109, 2016.

HECK, A. L.; TAFFAREL, S. R.; HOFFMANN, R.; PORTUGAL JR., U. L.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L. Síntese do espinélio $MgAl_2O_4$ via “sol-gel”. **Cerâmica**, v. 51, p. 117-120, 2005.

HOU, B.; HAN, H.; JIA, S.; ZHUANG, H.; XU, P. WANG, D. Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano- Fe_3O_4 : kinetics with the Fermi's equation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 56 p. 138-147, 2015.

KERKEZ, D. V.; TOMAŠEVIĆ, D. D.; KOZMA, G.; BEČELIĆ-TOMIN, M. R.; PRICA M. D.; RONČEVIĆ, S. D.; KUKOVECZ, Á.; DALMACIJA, B. D.; KÓNYA, Z. Three different clay-supported nanoscale zero-valent iron materials for industrial azo dye degradation: A comparative study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 2451-2461, 2014.

KOTSAKIS, A.; MORRIS, G. A.; LEFER, B.; JEON, W.; ROY, A.; Minschwaner, K.; Thompson, A. M., Choi, Y. Ozone production by corona discharges during a convective event in DISCOVER-AQ Houston. **Atmospheric Environment**, v.161, p. 13-17, 2017.

LILLO, M. A. M.; FICA, J. E. V. Processo para preparação de um catalisador de óxido de ferro suportado através de impregnação física. **PI 0601465-8 A**, 2006.

LIU, S.X.; Chen, X.Y.; Chen, X. A TiO_2/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method, **J. Hazard. Mater.**, v. 143, p. 257–263, 2007.

MAEZONO, T.; TOKUMURA, M.; SEKINE, M.; KAWASE, Y. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. **Chemosphere**, v. 82, p. 1422-1430, 2011.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas, **Quim. Nova**, v. 30, p. 198-205, 2007.

MOLINARI, R.; LAVORATO, C.; ARGURIO, P. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. **Catalysis Today**, v. 281, p. 144–164, 2017.

MOURA, M.N.; BARRADA, R.V.; ALMEIDA, J.R.; MOREIRA, T.F.M.; SCHETTINO, M.A.; FREITAS, J.C.C.; FERREIRA, S.A.D.; LELIS, M.F.F.; FREITAS, M.B.J.G. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanostructured CoFe_2O_4 recycled from spent Li-ion batteries. **Chemosphere**, v. 182, p. 339-347, 2017.

MUNOZ, M.; DE PEDRO, Z. M; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 249-265, 2015.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 1-26, 2010.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 27–42, 2010.

NUERNBERG, G. B.; Foletto, E. L.; Probst, L.F.D.; Carreñoc, N.L.V.; Moreira, M. A. MgAl_2O_4 spinel particles prepared by metal–chitosan complexation route and used as catalyst support for direct decomposition of methane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 370, p. 22– 27, 2013.

NUERNBERG, G. D. B.; FOLETTTO E. L.; PROBST, L. F.D.; CAMPOS, C.E.M. CARREÑO, N.L.V.; MOREIRA, M. A. A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl_2O_4) particles using metal–chitosan complexation method. **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 211–214, 2012.

OLIVEIRA, J. S.; DRUMM, F. C.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTTO, E. L. ; JAHN, S. L. Preparação do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ para uso como catalisador na reação foto-Fenton. **Cerâmica**, v. 62, p. 281-287, 2016.

OPEL, M.; GEPRAˆGS, S.; MENZEL, E. P.; NIELSEN, A.; REISINGER, D.; NIELSEN, K.; et al. Novel multifunctional materials based on oxide thin films and artificial heteroepitaxial multilayers. **Phys Status Solidi A**, v. 208, p. 232-51, 2011.

POURAN S. R.; RAMAN, A.; DAUD, W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions Review. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24-35, 2014.

QIN, W.; LI, X.; QI, J. Y. Experimental and theoretical investigation of the catalytic ozonation on the surface of NiO-CuO nanoparticles. **Langmuir**. v. 25, p. 8001–8011, 2009.

QUEIRÓS, S.; MORAIS, V.; RODRIGUES, C. S. D.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 235-245, 2015.

RINALDI, R.; SCHIITH, F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass Energy. **Environ. Sci.**, v. 2, p. 610-626, 2009.

ROMERO, V.; ACEVEDO, S.; MARCO, P.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the beta-blocker metoprolol. **Water research**, v. 88, p. 449-457, 2015.

SABLEA, S.; GHUTEA, P.; ÁLVAREZ, P.; BELTRÁN, F. J.; MEDINA, F.; CONTRERAS, S. FeOOH and derived phases: Efficient heterogeneous catalysts for clofibrac acid degradation by advanced oxidation processes (AOPs). **Catalysis Today**, v. 240, p. 46-54, 2015.

SCARATTI, G. Óxidos de metais de transição aplicados como catalisadores da ozonização de efluente simulado de refinaria de petróleo. **Dissertação (Mestrado)** – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A.; Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts, **Appl. Catal. B Environ**, v. 174-175, p.277-292, 2015.

SHARMA, R.; SINGHAL, S. Photodegradation of textile dye using magnetically recyclable heterogeneous spinel ferrites. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 90, p. 955-962, 2014.

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.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 96-105, 2013.

SOUZA, A. L.; IZARIO FILHO, H. J.; PEIXOTO, A. L. C.; GUIMARAES, O. L. C.; LOURES, C. C. A.; LAMAS SAMANAMUD, G. R.; SILVA, M. B. Effects of ferric ions on the catalytic ozonation process on sanitary landfill leachates. **Rev. Ambient.Água**, v. 8, p. 48-61, 2013.

SZCZEPANIK, B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 227-239, 2017.

TYRE, B.W.; WATTS, R.J.; MILLER, G.C. Treatment of four biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen-peroxide. **J. Environ. Qual.**, v. 20, p. 832-838. 1991.

VELÁSQUEZ, M.; SANTANDER, I.P.; CONTRERAS, D.R.; YAÑEZ, J.; ZAROR, C.; SALAZAR, R.A.; PEREZ-MOYA, M.; MANSILLA, H.D. Oxidative degradation of sulfathiazole by Fenton and photo-Fenton reactions. **J. Environ. Sci. Health, Part A**, v. 49, p. 661-670, 2014.

VITORINO, N.; FREITAS, C.; KOVALEVSKY, A.V.; ABRANTES, J.C.C.; FRADE, J.R. Cellular MgAl_2O_4 spinels prepared by reactive sintering of emulsified suspensions. **Materials Letters**, v. 164, p. 190–193, 2016

WU, C.; CHANG, C. B.; KUO, C. Decolorization of Procion Red MX-5B in electrocoagulation (EC), UV/ TiO_2 and ozone-related systems, **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 187-194, 2008.

ZAMORA, R. M. R.; PEREZ, A. A. M.; SCHOUWENAARS, R. **Process for producing a fenton-type nanocatalyst of iron oxide nanoparticles supported in porous materials for the oxidation of pollutants present in water**. In: AUTONOMA, UMN (Ed.). MX2012000450, 2013.

ZHONG, J.; CHEN, F.; ZHANG, J. Carbon-Deposited TiO_2 : Synthesis, Characterization, and Visible Photocatalytic Performance. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, p. 933–939, 2010.

ZHOU, T.; WUA, X.; MAOA, J.; ZHANGA, Y.; LIMB, T.; Rapid degradation of sulfonamides in a novel heterogeneous sonophotocatalytic magnetite-catalyzed Fenton-like (US/UV/ Fe_3O_4 /oxalate) system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160–161, p. 325–334, 2014.

ZHUANG, H.; HAN, H.; MA, W.; HOU, B.; JIA, S.; ZHAO, Q. Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater by a novel heterogeneous Fenton oxidation process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 33, p. 12-20, 2015.

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos nesse trabalho em forma de três artigos. Os mesmos encontram-se conforme os moldes das revistas onde foram submetidos, sendo eles:

3.1 ARTIGO I: Catalytic Ozonation of Melanoidinin Aqueous Solution over CoFe_2O_4 Catalyst

O presente artigo está publicado na revista – Materials Research / ISSN: 1516-1439.

3.2 ARTIGO II: Síntese de CoFe_2O_4 sobre os suportes MgAl_2O_4 e ZSM-5 para uso na degradação de poluente orgânico pelo processo foto-Fenton heterogêneo sob irradiação visível e solar

O presente artigo foi aceito na revista – Matéria / ISSN 1517-7076.

3.3 ARTIGO III: Preparation of highly efficient $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite photocatalyst for the degradation of rhodamine B dye from aqueous solution

O presente artigo está publicado na revista – Water, Air, & Soil Pollution / ISSN: 1573-2932.

3.1 ARTIGO I: Catalytic Ozonation of Melanoidinin from Aqueous Solution over CoFe_2O_4 Catalyst

*Jivago Schumacher de Oliveira, Julia da Silveira Salla, Raquel Cristine Kuhn,
Sérgio Luiz Jahn, Edson Luiz Foletto*

*Postgraduate Program in Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria,
97.105-900, Santa Maria, Brazil*

Abstract

In this work, cobalt ferrite (CoFe_2O_4) was synthesized by solvothermal route for application as a catalyst in the ozonation reaction for the decolorization and mineralization of melanoidin from aqueous solution. The structural properties of CoFe_2O_4 sample were investigated by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption isotherms, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), particle-size distribution, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS). Single-phase CoFe_2O_4 particles with a predominantly mesoporous structure containing a high specific surface area were obtained. Results showed that the CoFe_2O_4 -catalyzed ozonation reaction has higher activity for the decolorization and mineralization of melanoidin when compared with the ozonation reaction without the presence of catalyst. Therefore, this material can be very promising for the application in catalytic ozonation systems for the melanoidin removal from liquid effluents.

Keywords: *CoFe_2O_4 , solvothermal, catalytic ozonation, melanoidin, decolorization, mineralization.*

1. Introduction

The industrial distillation and fermentation processes for the production of ethanol, aminoacids and yeasts produce high volumes of wastewater containing high load of organic molecules, being characterized by high concentrations of biochemical oxygen demand (BOD5) and chemical oxygen demand (COD), and a dark brown color due to the presence of

melanoidin molecule¹⁻³. The biological treatment is generally used with a combination of anaerobic-aerobic processes in order to reduce BOD₅ and COD of these wastewaters to acceptable levels. However, the dark brown color persists because only 6-7% of melanoidin is biodegraded by these conventional processes⁴. Melanoidin molecules are amino-carbonyl complex polymers containing a dark brown color, and formed from the non-enzymatic amino-carbonyl reactions taking place between the amino acid and sugars⁵. Therefore, colored compounds such as melanoidins when disposed in water bodies without an effective pre-treatment can reduce the penetration of light, preventing the photosynthesis of aquatic vegetation⁶. In addition, their mineralization towards CO₂ and water is necessary in order to reduce the organic load, avoiding a damage to aquatic life^{4,5}. Thus, recent efforts by researchers have been sought towards to more efficient treatment methods.

Advanced oxidative processes (AOPs) are currently known to be efficiently used for the degradation of organic pollutant molecules⁷⁻⁹. These processes are based on the generation of hydroxyl radicals (\bullet OH), which are highly reactive and can degrade many organic compounds¹⁰. Among the several existing AOPs methodologies^{11,12}, ozonation process has been shown to be highly efficient in the degradation of several recalcitrant organic contaminants¹³⁻¹⁵. The chemical oxidation with ozone presents a high oxidative character, which is a fundamental property for the effluents treatment containing recalcitrant compounds, reaching satisfactory efficiency in the decomposition of organic pollutants, as in the case of melanoidin¹⁶.

The use of solid catalysts in the ozonation process (known as heterogeneous catalytic ozonation) promotes significant improvements in the organic matter degradation¹⁷. Furthermore, a solid catalyst can produce more powerful and unselective oxidant radicals, allowing that a high degradation rate to be achieved through the catalytic ozonation¹⁸. In the catalytic ozonation of organic compounds, ozone is firstly adsorbed onto the catalyst surface, and then decomposed to produce hydroxyl radicals (\bullet OH) on the solid surface, where the organic pollutants may (or not) be adsorbed^{19,20}. The adsorption of O₃ and/or the organic molecule on the catalyst surface is a fundamental step in the catalytic ozonation²¹⁻²³. Although there is experimental evidence to assume that heterogeneous catalytic ozonation involves the generation of hydroxyl radicals (\bullet OH), some researchers reported the occurrence of direct reactions between molecular ozone and organic compounds adsorbed on the solid surface of the catalyst²⁴.

Several materials have been reported as alternative catalysts for the ozonation process aiming the degradation of organic pollutants, such as Al₂O₃²⁵, MnO₂²⁶, MgO²⁷, ZSM-5²⁸,

SnO_2 ²⁹ as well as catalysts supported on matrices in order to improve their catalytic properties³⁰⁻³². However, a very few studies using CoFe_2O_4 as a catalyst in ozonation reaction have been reported in literature. CoFe_2O_4 particles were employed in Fenton/ozone oxidation process for the treatment of wastewater containing cytotoxic drugs³³ and on the oxalic acid ozonation³⁴. Moreover, so far, there is no report on the degradation of melanoidin using CoFe_2O_4 as catalyst in ozonation process.

In this context, this work aims to produce the cobalt ferrite and to evaluate its activity in heterogeneous catalytic ozonation for the degradation of melanoidin from aqueous solution.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of synthetic melanoidin

Synthetic melanoidin was prepared based on the methodology described by Dahiya et al.³⁵. Firstly, 1 M glucose, 1 M amino acid and 0.5 M sodium bicarbonate were dissolved in distilled water under magnetic stirring. After, the solution was placed into a Teflon-lined stainless steel autoclave and treated at 120 °C for 3h. Posteriorly, the obtained solution containing a dark brown color was filtered using a hollow fiber membrane (SLP-1053-10 kDa) (Pall Corporation, USA) coupled to the micro/ultrafiltration module (TE-0198, Tecnal, Brazil) to obtain melanoidin molecules with a molecular weight in the range of 1,000-10,000 Daltons. Then, the resultant filtrate of synthetic melanoidin was lyophilized (Liofilizator L101, Liobras, Brazil) in order to obtain the powdered melanoidin.

2.2. Preparation of CoFe_2O_4

Cobalt ferrite (CoFe_2O_4) was synthesized by the solvothermal method using ethylene glycol as a solvent. Cobalt chloride (4 mmol; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) and ferric chloride (8 mmol; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) were used in molar ratio of 1:2 = Co:Fe. The cobalt and ferric chlorides salts were dissolved in 120 mL of ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Vetec) under magnetic stirring, followed by the addition of 60 mmol of sodium acetate ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich). After, the resulting solution was transferred into the Teflon-lined stainless steel autoclave and subjected to a temperature of 200 °C for 10 h, and then cooled to room temperature. The solid particles were washed with distilled water and dried at 110 °C.

2.3. Characterization of CoFe_2O_4

The CoFe_2O_4 particles were characterized by X-ray diffraction (XRD), using a Rigaku Miniflex model 300 diffractometer, being operated with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 30 kV, 10 mA, step size of 0.03° and a count time of 0.5 s per step. The pore properties were determined using a Micromeritics ASAP 2020 apparatus. The particle-size distribution was measured using a laser particle size analyzer (Malvern Mastersizer 2000). The morphology and chemical analysis of the sample were obtained by scanning electron microscopy (SEM), using a FEI Inspect S50 apparatus coupled to an auxiliary Energy-Dispersive X-ray spectrometer (EDS) with secondary electron detector. FTIR spectrum of sample pressed into KBr pellet (10 mg CoFe_2O_4 /300 mg KBr) was recorded by a Shimadzu IR-Prestige-21 spectrometer.

2.4. Melanoidin decolorization assays

Melanoidin degradation essays were performed in a 300 mL glass reactor at 25°C . Ozone gas was generated from the atmospheric air by an ozone generator apparatus (Ozone Generator, China). The ozone was fed into the reactor through a porous silica diffuser at the flow rate of 10 mL min^{-1} . The residual ozone in the off-gas from the reactor was absorbed by a 10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aqueous solution. The schematic diagram of reaction system is shown in Figure 1. The reactor was filled with 200 mL of melanoidin aqueous solution (initial melanoidin concentration of 300 mg L^{-1} ; natural pH of solution = 6.85) and 0.1 g of catalyst, and posteriorly submitted at magnetic stirring until the equilibrium adsorption was reached. Subsequently, ozone gas was fed into the reactor, and aliquots of the aqueous solution were collected at various time intervals and centrifuged for the separation of catalyst. For comparison purposes, the ozonation reaction without the presence of catalyst (non-catalytic ozonation) was also performed.

The decolorization efficiency of melanoidin was determined using a UV-Vis spectrophotometer (Bel Photonics, SP1105), with a maximum wavelength of 475 nm^{35} . The decolorization efficiency was expressed by the ratio $C/C_0 (= A/A_0)$ as a function of reaction time t , where: C is the absorbance after a reaction time t , and C_0 is the initial absorbance before the reaction.

Total Organic Carbon (TOC) was measurement on a Shimadzu TOC-L CPH/CPN analyzer to determine the mineralization efficiency of melanoidin. The mineralization

efficiency was expressed in terms of TOC/TOC_0 as a function of reaction time t , where: TOC is the carbon concentration after a reaction time t , and TOC_0 is the initial concentration before the reaction.

All the experimental essays were carried out in triplicate.

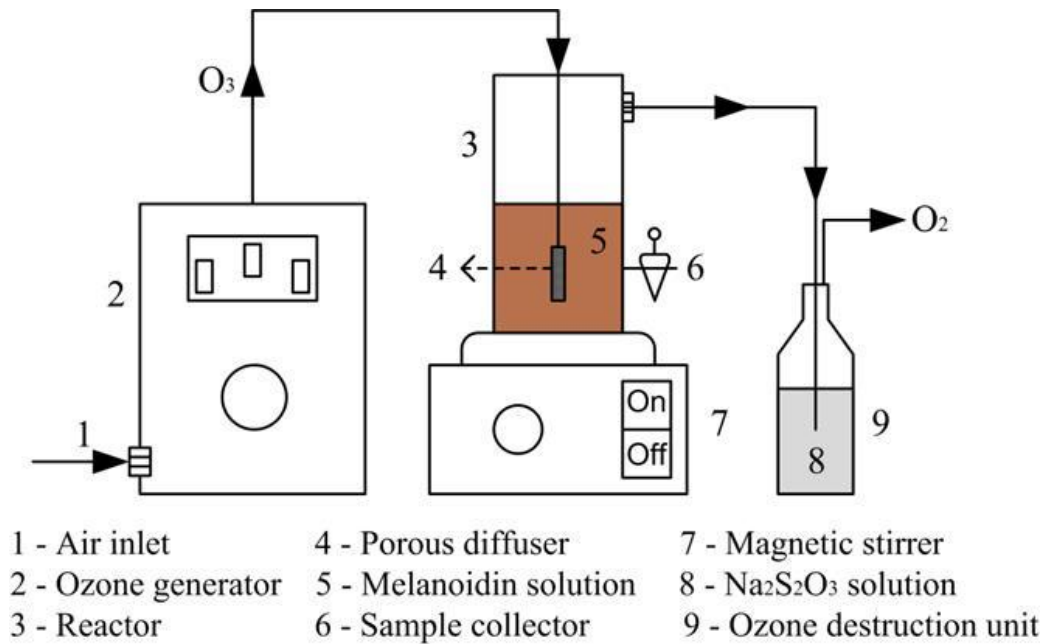


Figure 1. Schematic diagram of reaction system.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of material

Figure 2 shows the X-ray diffractogram of CoFe₂O₄ sample. From Figure 2, it is possible to observe that the peaks position (2θ) and their intensities are similar to JCPDS card no. 22-1086, confirming the formation of single-phase CoFe₂O₄ particles. The diffraction peaks at 2θ of 18.1°, 30.0°, 35.5°, 37.0°, 43.0°, 53.0°, 57.0° and 62.6° can be attributed to the diffraction planes (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) and (440), respectively. In addition, no impurities peaks are observed in diffractogram, evidencing thus the formation of a single-phase CoFe₂O₄ sample.

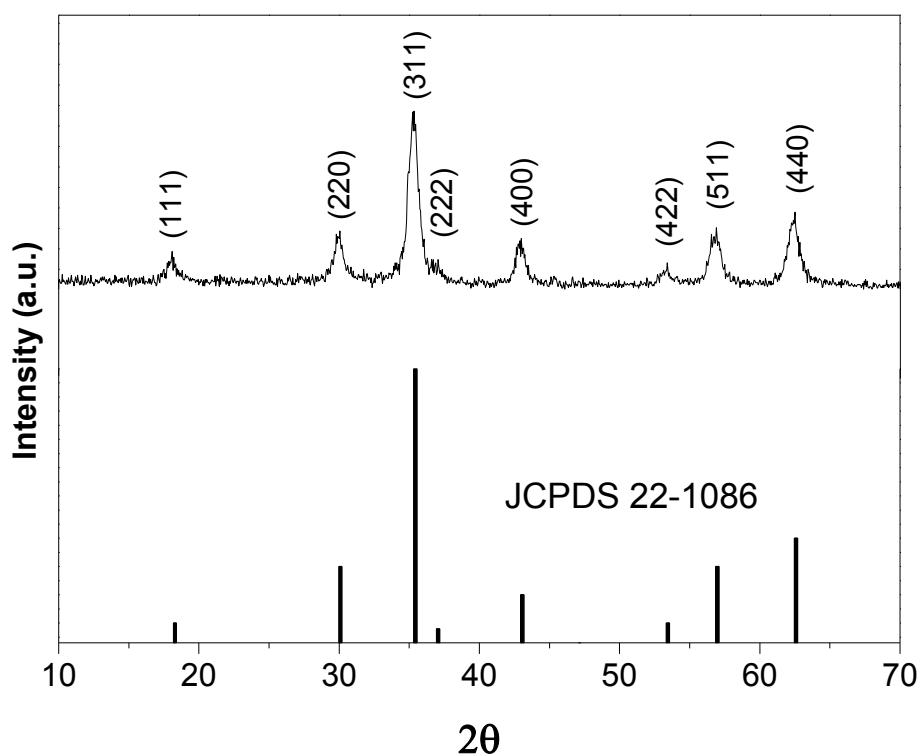


Figure 2. XRD pattern of CoFe_2O_4 (Inset at figure: Bars represent the CoFe_2O_4 reference according to JCPDS card no. 22-1086).

Figure 3 shows the nitrogen adsorption-desorption isotherms (Figure 3a) and pore-size distribution curve (Figure 3b) of CoFe_2O_4 sample. The nitrogen adsorption-desorption isotherms (Figure 3a) of CoFe_2O_4 sample can be categorized as type IV with an H1 hysteresis loop (according to the IUPAC classification), which indicates the predominance of mesoporous particles. The behavior of size-pore distribution curve (Figure 3b) confirms the presence of mesoporous structure, since the distribution is predominantly located on the mesoporous region ($2 \text{ nm} < \text{pore size} < 50 \text{ nm}$). The found values for the specific surface area, total pore volume and average pore size were $116 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.282 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and 8.90 nm , respectively. Kalam et al.³⁶ found a surface area value of $76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the CoFe_2O_4 particles prepared by modified solvothermal process with polysaccharide, whereas Srivastava et al.³⁷ found a value of $41.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ through the modified co-precipitation method. CoFe_2O_4 particles prepared by sol-gel³⁸ and hydrothermal³⁹ methods presented surface area values of $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively. Some works in literature demonstrate that the synthesis of materials through the solvothermal route using diols as solvents promotes very interesting physical properties to the material^{40,41}. Therefore, the synthesis method employed herein

promoted CoFe_2O_4 particles with a highlighted value of surface area, which is primordial for catalytic purposes.

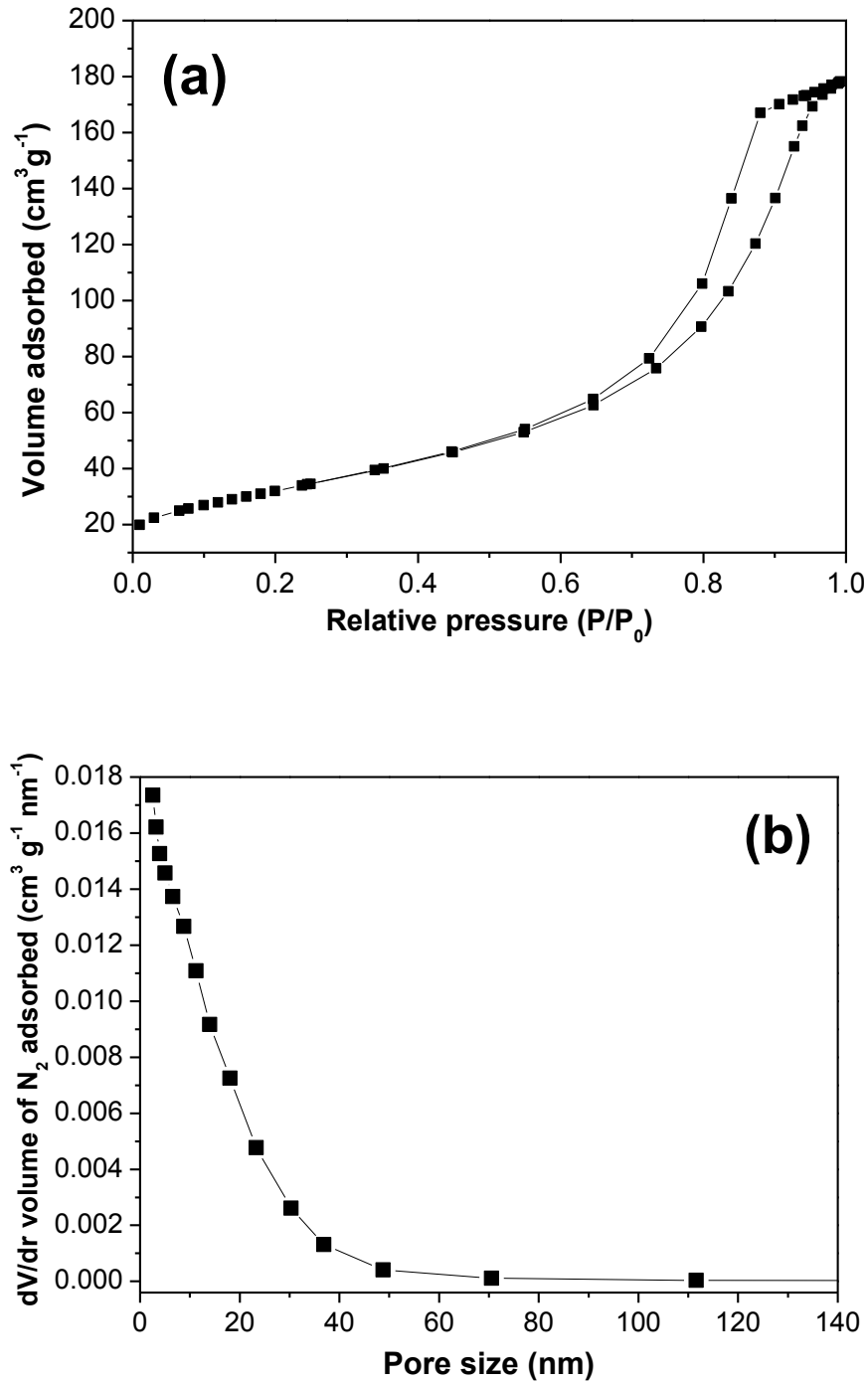


Figure 3. N_2 adsorption/desorption isotherms (a), and pore-size distribution curve (b) of CoFe_2O_4 sample.

Figure 4 shows the particle-size distribution curve of CoFe_2O_4 sample. A wide range of particle-size was observed for the sample, being between 0.55 and 125 μm , resulting in a Sauter mean diameter of 27 μm .

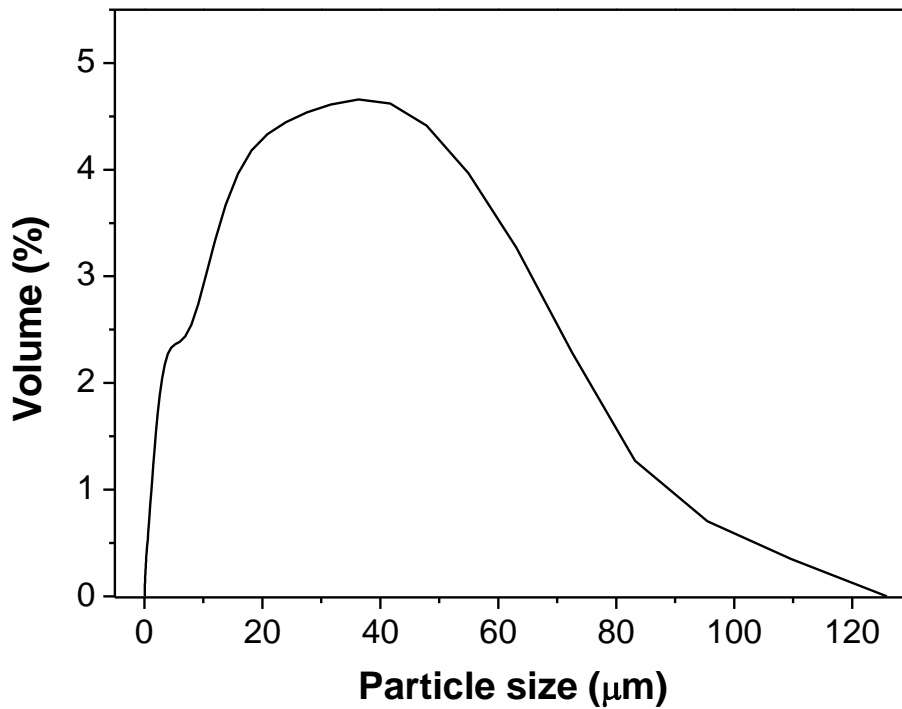


Figure 4. Particle-size distribution curve of CoFe_2O_4 .

FTIR spectrum of CoFe_2O_4 is shown in Figure 5. The broad band at about 3423 cm^{-1} is ascribed to stretching mode of O-H group of the free and absorbed water. Bands at 1080 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} are associated with the presence of humidity absorbed on the CoFe_2O_4 sample. The band at 2340 cm^{-1} corresponds to adsorbed CO_2 from the air. A strong absorption near 575 cm^{-1} is attributed to the octahedral cation group complex ($\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}$) vibration mode of cobalt ferrite nanoparticles^{42,43}.

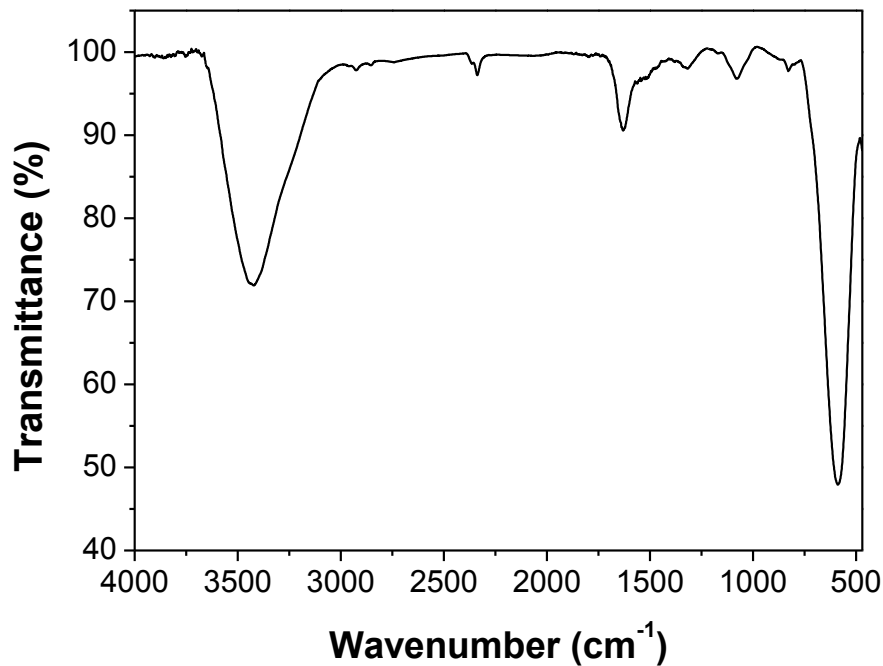


Figure 5. FTIR spectrum of CoFe₂O₄.

Figure 6 shows SEM image (Figure 6a) and EDS analysis (Figure 6b) of CoFe₂O₄ sample. From Figure 6a, it is possible to observe that the particles have irregular shapes and are partially agglomerated. In addition, different particle sizes can be observed, corroborating the result from the particle-size distribution analysis (Figure 4). Elemental analysis (Figure 6b) of CoFe₂O₄ was obtained from the point marked on the SEM image (Figure 6a), where an approximate atomic ratio Co:Fe = 1:2 was found, which is according to the stoichiometric composition in the formula CoFe₂O₄. Therefore, this result evidences the formation of CoFe₂O₄ phase, corroborating the results from the XRD analysis (Figure 2).

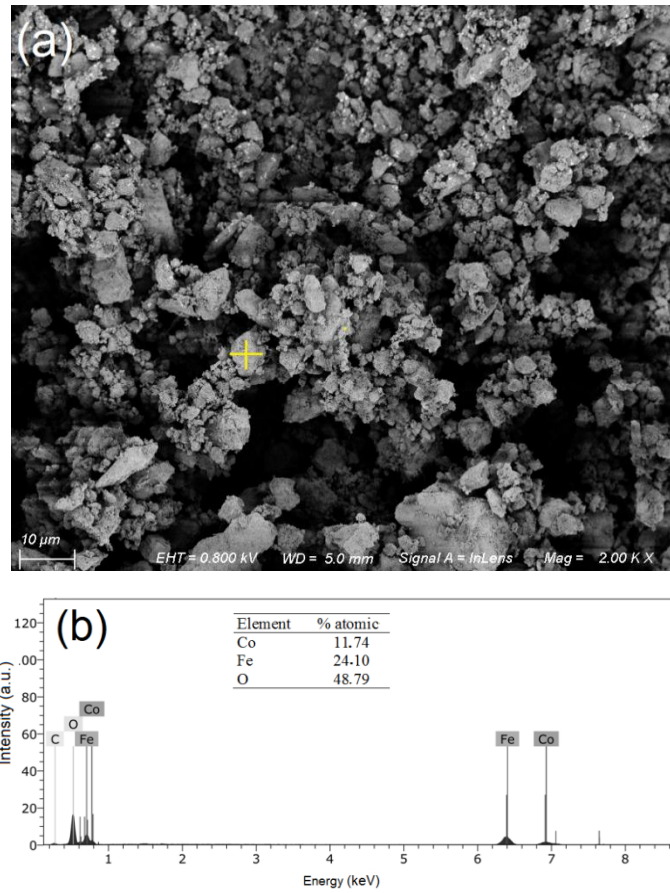


Figure 6. (a) SEM image and (b) EDS analysis of CoFe₂O₄ sample.

Figure 7 shows the image of CoFe₂O₄ particles attracted by a magnet. Due to their magnetic properties^{42,44}, CoFe₂O₄ particles can be easily separated and recovered from the aqueous solution by a magnetic field for further reutilization.

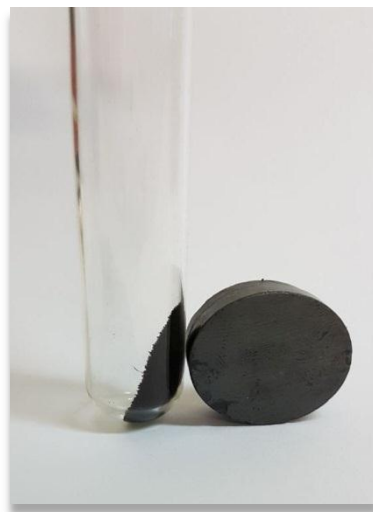


Figure 7. Photographic image of magnetic CoFe₂O₄ particles.

3.2. Catalytic and non-catalytic decolorization

Figure 8 shows the melanoidin decolorization results using non-catalytic (O_3 alone) and catalytic ($O_3/CoFe_2O_4$) ozonation processes. In addition, no melanoidin adsorption on the catalyst surface was observed, as shown in Figure 8. The data obtained in this study clearly indicate that the catalytic ozonation of melanoidin in the presence of $CoFe_2O_4$ shows remarkable decolorization efficiency (98%) when compared with the non-catalytic ozonation (75%).

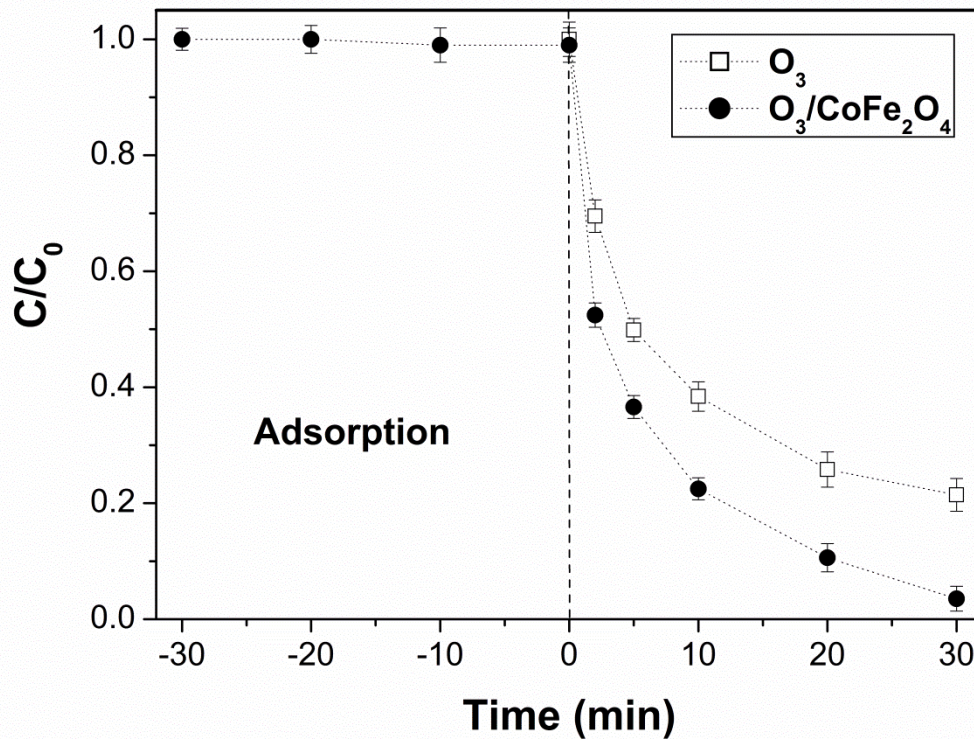


Figure 8. Comparison of melanoidin decolorization by the non-catalytic (O_3) and catalytic ($O_3/CoFe_2O_4$) ozonation processes.

The apparent rate constants for the melanoidin decolorization by catalytic ($O_3/CoFe_2O_4$) and non-catalytic (O_3) ozonation processes were estimated by linear regression, as shown in Figure 9. Both the processes followed the pseudo-first-order kinetics, according to Equation (1).^{45,46}

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_d t \quad (1)$$

where, k_d the apparent rate constant for the melanoidin decolorization, which is obtained from the slope of the respective linear plots.

From Figure 9, the apparent rate constants for the melanoidin decolorization from the $\ln (C/C_0)$ versus time for the non-catalytic (O_3) and catalytic ($O_3/CoFe_2O_4$) ozonation processes were obtained. The reaction constants values were $51 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.97$) and $101 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.99$) for the non-catalytic (O_3) and catalytic ($O_3/CoFe_2O_4$) ozonation reactions, respectively. Therefore, the presence of $CoFe_2O_4$ on the reaction medium promoted a highest catalytic activity, exhibited a reaction rate about two times faster than that of the non-catalytic ozonation reaction.

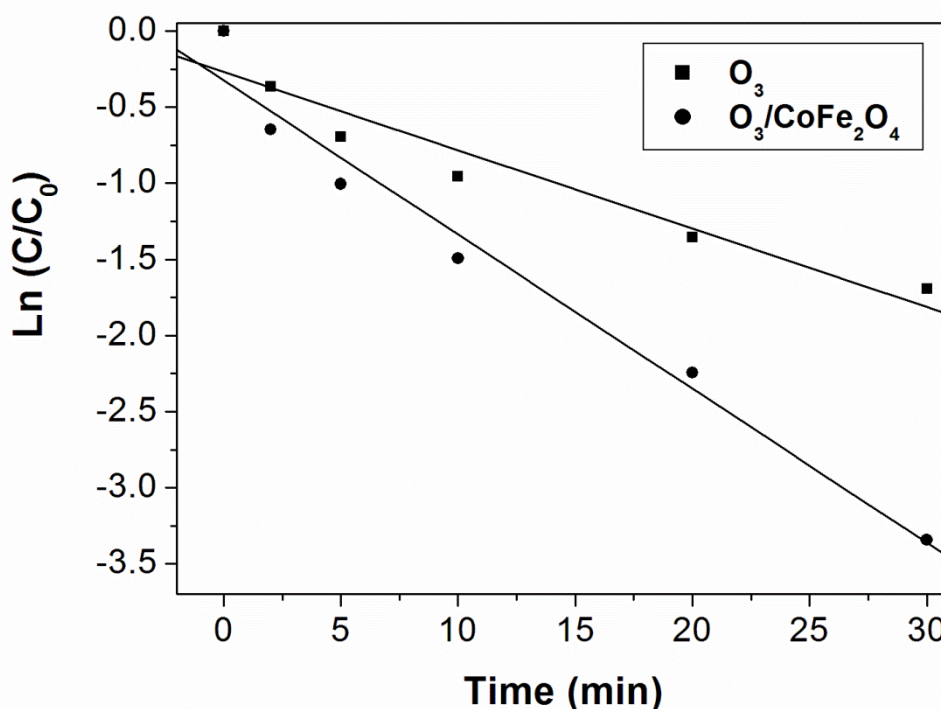


Figure 9. Pseudo-first-order plots for the melanoidin decolorization by non-catalytic (O_3) and catalytic ($O_3/CoFe_2O_4$) ozonation.

Figure 10 shows the color of melanoidin solutions during the catalytic ozonation reaction ($O_3/CoFe_2O_4$). The respective figure was obtained by the digital camera. The first sample (indicated as “0”) corresponds to melanoidin solution before the reaction. The respective solution presents a dark brown color, which is characteristic of melanoidin molecule. The melanoidin decolorization progressively increased as function of reaction time, being that at the end of 30 min, a practically transparent solution is observed. Therefore, the

color removal can be attributed to the fact that the $O_3/CoFe_2O_4$ system is able to cleavage the conjugated carbon–carbon double bonds presents in the melanoidin structure, which are responsible for the brown color⁴⁷.

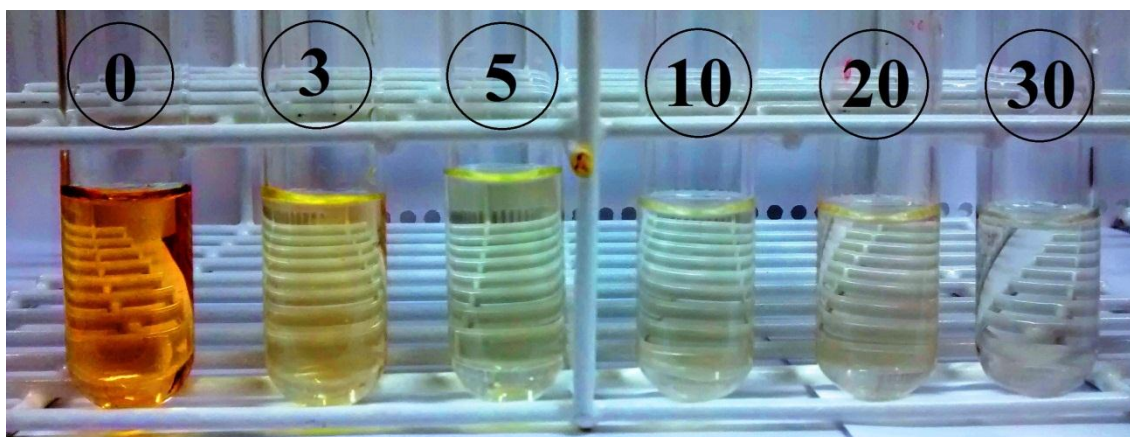


Figure 10. Photographic image of melanoidin solutions collected during the heterogeneous catalytic ozonation ($O_3/CoFe_2O_4$) until 30 min of reaction time.

In order to verify the species responsible for the melanoidin decolorization, isopropanol, p-benzoquinone and triethanolamine were employed as scavengers for hydroxyl radicals ($\bullet OH$), superoxide anion radicals ($O_2^{\bullet -}$) and photogenerated holes (h^+), respectively^{48,49,50}. The experiments were carried out under similar conditions those for the non-scavenging experiments. Through the preliminary essays using p-benzoquinone and triethanolamine in the reaction, no change in melanoidin color was observed when compared to the non-scavenging experiment. On the other hand, a significant change in melanoidin color occurred under the presence of isopropanol. Therefore, these results indicate that the hydroxyl radicals ($\bullet OH$) are involved in the melanoidin degradation.

Figure 11 shows the effect of scavenger (isopropanol) on the melanoidin decolorization at 30 min of reaction time. The results shows that the presence of isopropanol leads to a decrease in the melanoidin decolorization around 26% for the catalytic ozonation process, indicating that $\bullet OH$ is an important active radical involved in this process. On the other hand, the addition of isopropanol did not impact the melanoidin decolorization for the O_3 alone. Therefore, these results indicates that in the absence of catalyst, the direct mechanism by molecular O_3 (direct reaction) occurred, whereas in the presence catalyst, there was a major contribution of oxidant specie ($\bullet OH$). In addition, the results showed that the catalytic ozonation reaction with the scavenger (isopropanol) was not be completely

quenched, indicating that the $\bullet\text{OH}$ is not the only species involved in melanoidin decolorization. In this case, direct ozonation reaction also occurred. Therefore, the presence of CoFe_2O_4 catalyst on the ozonation reaction promoted the formation of $\bullet\text{OH}$ radicals in the reaction medium, resulting in greater efficiency of melanoidin decolorization. Recently, it has been reported that the presence of solid catalyst in the ozonation process could increase the generation of radicals and the oxidation of organic compounds due to the formation of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) in the reaction medium, which has a higher oxidation potential (2.80 eV) compared to the molecular ozone (2.07 eV)⁵¹.

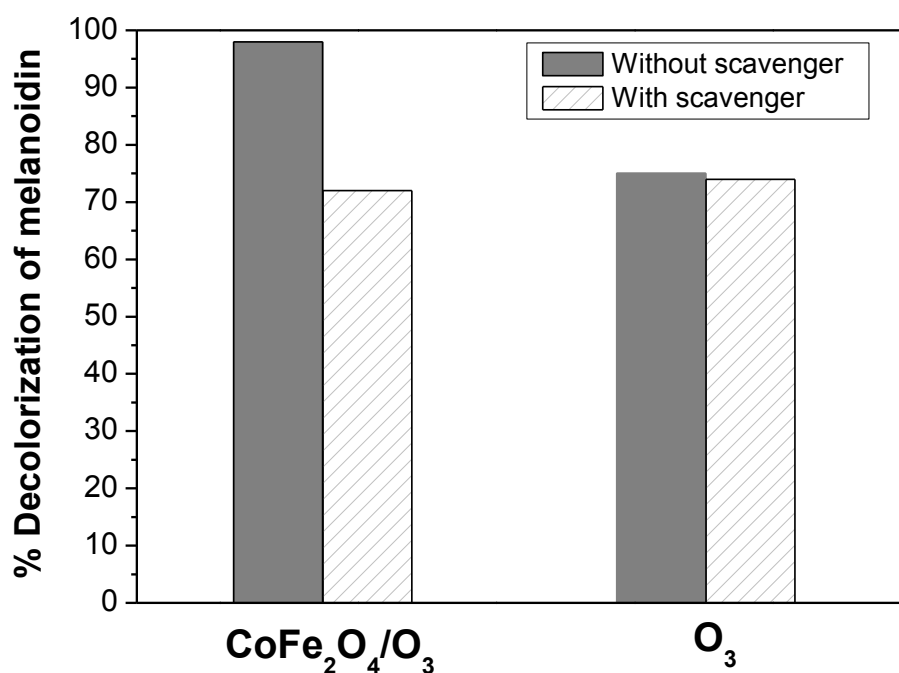


Figure 11. Melanoidin decolorization efficiency by the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{O}_3$ and O_3 processes at 30 min of reaction time without and with scavenger (isopropanol).

Figure 12 shows the mineralization profiles of melanoidin as a function of reaction time by the non-catalytic (O_3) and catalytic ($\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) ozonation processes. It is known that a more extended reaction time is necessary to obtain a high mineralization of an organic molecule from aqueous solution^{45,46}. Therefore, the $\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ system showed about 80 % removal of TOC at 180 min, whereas the non-catalytic (O_3) process showed about 60 % removal of TOC. These mineralization results for both the processes corroborate those obtained for the melanoidin decolorization, where the presence of the CoFe_2O_4 catalyst is primordial for a superior activity in the melanoidin degradation.

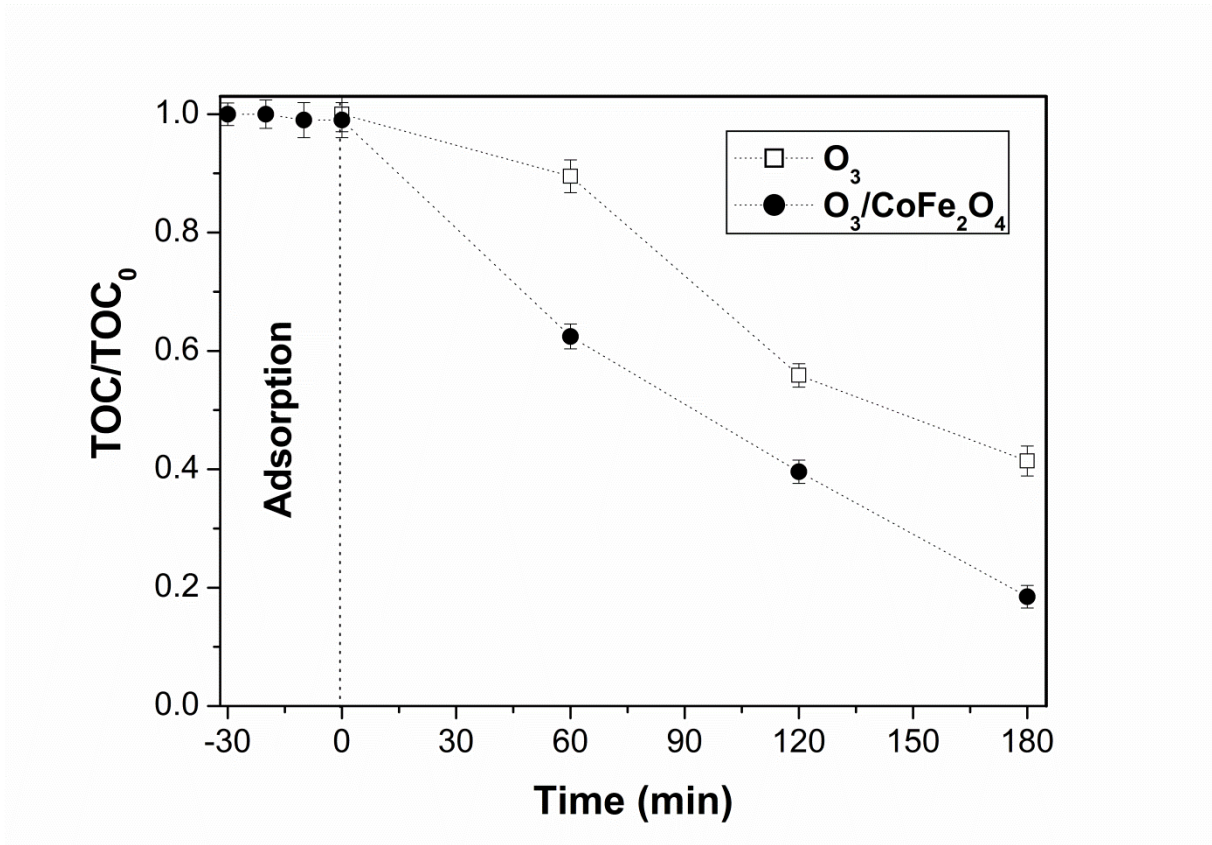
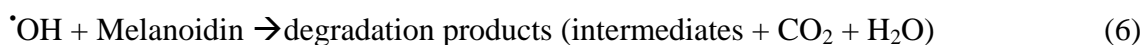


Figure 12. Mineralization profiles of melanoidin as a function of reaction time by the non-catalytic (O_3) and catalytic ($O_3/CoFe_2O_4$) ozonation processes.

Based on the experimental observations as aforementioned and those reported in literature using other materials as catalysts^{52,53}, a simplified general mechanism for the melanoidin ozonation using $CoFe_2O_4$ as catalyst, included an possible indirect and a direct oxidation, could be depicted as follows. The reaction starts with the O_3 adsorption on the surface catalyst followed by its decomposition, producing free radicals ($\bullet O_2H$, $\bullet O_2^-$), as shown in Equation (2)⁵⁴. $\bullet O_2^-$ radical is a highly selective catalyst for the decomposition of O_3 in water, so it reacts with another molecule of O_3 producing the radical $\bullet O_3^-$, according to Equation (3)⁵⁴. $\bullet O_3^-$ decomposes upon protonation into $\bullet OH$ radicals⁵³, as show in Equations (4) and (5). Therefore, $\bullet OH$ radicals, which are highly reactive and non-selective species, quickly react with melanoidin leading to its degradation (Equation 6). Moreover, the O_3 that has not been decomposed into $\bullet OH$ radicals is probably dissolved in the aqueous medium and can oxidize directly the melanoidin.





4. Conclusions

The preparation of cobalt ferrite was performed successfully by the solvothermal method. The CoFe_2O_4 particles presented a predominantly mesoporous structure containing a high surface area. The ozonation process with CoFe_2O_4 showed a higher decolorization and mineralization of the melanoidin compared to O_3 alone, being attributed to generation of $\bullet\text{OH}$ radicals in reaction medium. Therefore, the CoFe_2O_4 -catalyzed ozonation reaction proving to be a promising process for the application in the treatment of melanoidin present in several distillery wastewaters for its further safe disposal into aquatic ecosystems.

5. Acknowledgement

The authors wish to thank for the technical support of Postgraduate Program in Chemical Engineering at Federal University of Santa Maria (Brazil), and financial support of CNPq (Brazil).

6. References

1. Kalavathi DF, Uma L, Subramanian G. Degradation and metabolization of the pigment-melanoidin in distillery effluent by the marine cyanobacterium *Oscillatoria boryana* BDU 9218. *Enzyme and Microbial Technology*. 2001;29:246–251.
2. Coca M, Garcia MT, Gonzalez G, Pena M, Garcia JA. Study of colored components formed in sugar beet processing. *Food Chemistry*. 2004;86:421–433.
3. Chandra R, Bharagava RN, Rai V. Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Bioresources Technology*. 2008;99:4648–4660.
4. Peña M, Coca M, Gonzalez G, Rioja R, Garcia M. Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. *Chemosphere*. 2003;51:893–900.
5. Kumar P, Chandra R. Decolourisation and detoxification of synthetic molasses melanoidins

- by individual and mixed cultures of *Bacillus* spp. *Bioresources Technology*. 2006;7:2096–2102.
6. Foletto EL, Weber CT, Bertuol DA, Mazutti MA. Application of papaya seeds as a macro-/mesoporous biosorbent for the removal of large pollutant molecule from aqueous solution: Equilibrium, kinetic, and mechanism studies. *Separation Science and Technology*. 2013;48:1–8.
 7. Dwyer J, Lant P. Biodegradability of DOC and DON for UV/H₂O₂ pre-treated melanoidin based wastewater. *Biochemical Engineering Journal*. 2008;42:47–54.
 8. Oliveira JS, Mazutti MA, Urquieta-Gonzalez EA, Foletto EL, Jahn SL. Preparation of mesoporous Fe₂O₃-supported ZSM-5 zeolites by carbon-templating and their evaluation as photo-Fenton catalysts to degrade organic pollutant. *Materials Research*. 2016;19:1399–1406.
 9. Battiston S, Rigo C, Severo EC, Mazutti MA, Kuhn RC, Gündel A, Foletto EL. Synthesis of zinc aluminate (ZnAl₂O₄) spinel and its application as photocatalyst. *Materials Research*. 2014;17:734–738.
 10. Pignatello JJ. Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*. 1992;26:944–951.
 11. Sillanpää M, Chaker NM, Matilainen A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*. 2018;208:56–76.
 12. Miklos DB, Remy C, Jekel M, Linden KG, Drewes JE, Hübner U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*. 2018;139:118–131.
 13. Cruz-Alcalde A, Sans C, Esplugas S. Priority pesticide dichlorvos removal from water by ozonation process: Reactivity, transformation products and associated toxicity. *Separation and Purification Technology*. 2018;192:123–129.
 14. Chelme-Ayala, El-Din MG, Smith DW. Kinetics and mechanism of the degradation of two pesticides in aqueous solutions by ozonation. *Chemosphere*. 2010;78:557–562.
 15. Ghuge SP, Anil KS. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents - Application of mesoporous materials: A review. *Journal of Environmental Management*. 2018;211:83–102.
 16. Coca M, Peña M, González G. Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation. *Chemosphere*. 2005;60:1408–1415.

17. 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*. 2015;174–175:277–292.
18. Khuntia S, Majumder SK, Ghosh P. Catalytic ozonation of dye in a microbubble system: Hydroxyl radical contribution and effect of salt. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016;4:2250–2258.
19. Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;99:27–42.
20. Bai Z, Yang Q, Wang J. Catalytic ozonation of sulfamethazine using Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH as catalyst: Mineralization and catalytic mechanisms. *Chemical Engineering Journal*. 2016;300:169–176.
21. Nawaz F, Xie Y, Xiao J, Cao H, Ghazi ZA, Guo Z, Chena Y. The influence of the substituent on the phenol oxidation rate and reactive species in cubic MnO₂ catalytic ozonation. *Catalysis Science and Technology*. 2016;21:7875–7884.
22. Wang Y, Yang W, Yin X, Liu Y. The role of Mn-doping for catalytic ozonation of phenol using Mn/γ-Al₂O₃ nanocatalyst: Performance and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016;4:3415–3425.
23. Xing S, Lu X, Liu J, Zhu L, Ma Z, Wu Y. Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid over manganese oxide supported on mesoporous ceria. *Chemosphere*. 2016;144:7–12.
24. Zhang T, Croué JP. Catalytic ozonation not relying on hydroxyl radical oxidation: a selective and competitive reaction process related to metal–carboxylate complexes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;144: 831–839.
25. Ernst M, Lurot F, Schrotter JC. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004;47:15–25.
26. Tong, S.-P., Liu W.-P.; Leng W.-H.; Zhang Q.-Q. Characteristics of MnO₂ catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water. *Chemosphere*. 2003;50:1359–1364.
27. Mashayekh-Salehi A, Moussavi G, Yaghmaeian K. Preparation, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous nanocrystalline MgO nanoparticle for ozonation of acetaminophen as an emerging water contaminant. *Chemical Engineering Journal*. 2017;310:157–169.
28. Chunmao C, Yan X, Yoza BA, Zhou T, Li Y, Zhan Y, Wang Q, Li QX. Efficiencies and mechanisms of ZSM5 zeolites loaded with cerium, iron, or manganese oxides for catalytic

- ozonation of nitrobenzene in water. *Science of the Total Environment*.2018;612:1424–1432.
29. Zeng Y, Liu Z, Qin Z. Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation. *Journal of Hazardous Materials*.2009;162:682–687
30. Dai, Q, Wang J, Chen J, Chen J. Ozonation catalyzed by cerium supported on activated carbon for the degradation of typical pharmaceutical wastewater. *Separation and Purification Technology*. 2014;127:112–120.
31. Pocostales P, Álvarez P, Beltrán FJ. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chemical Engineering Journal*.2011;168:1289–1295.
32. Li X, Yao JH, Qi JY. Degradation of organic pollutants in water by catalytic ozonation. *Chemical Research in Chinese Universities*.2007;23:273–275.
33. Afshar LE, Chaibakhsh N, Moradi-Shoeili Z. Treatment of wastewater containing cytotoxic drugs by CoFe₂O₄ nanoparticles in Fenton/ozone oxidation process. *Separation Science and Technology*.2018; 1-12.
34. Zhang FZ, Wei CH, Wu KY, Zhou HT, Hu Y, Preis S (2017) Mechanistic evaluation of ferrite AFe₂O₄ (A = Co, Ni, Cu, and Zn) catalytic performance in oxalic acid ozonation. *Applied Catalysis A: General*, 2018;547:60-68.
35. Dahiya J, Singh D, Nigam P. Decolourisation of synthetic and spent wash melanoidins using the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* JAG-40. *Bioresources Technology*.2001;78:95–98.
36. Kalam A, Al-Sehemi AG, Assiri M, Du G, Ahmad T, Ahmad I, Panniparam M. Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light. *Results in Physics*.2018;8:1046–1053.
37. Srivastava V, Kohout T, Sillanpää M. Potential of cobalt ferrite nanoparticles (CoFe₂O₄) for remediation of hexavalent chromium from synthetic and printing press wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.2016; 2922–2932.
38. Zhao Y, Ma X, Xu P, Wang H, Liu Y, He A. Elemental mercury removal from flue gas by CoFe₂O₄ catalyzed peroxy monosulfate. *Journal of Hazardous Materials*.2018;341:228–237.
39. Reddy MP, Adel AM, Zhou XB, Du S, Huang Q. A facile hydrothermal synthesis, characterization and magnetic properties of mesoporous CoFe₂O₄ nanospheres. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.2015;388:40–44.

40. Oliveira RS, Brito BS, Kulesza J, Alves Jr S, Barros BS. Tunable photoluminescence of nanostructured $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ synthesized via a microwave-assisted ethylene glycol route. *Ceramics International*. 2017;43:8276-8283.
41. Anchieta C, Cancelier A, Mazutti M, Jahn S, Kuhn R, Gündel A, Chiavone-Filho O, Foletto E. Effects of solvent diols on the synthesis of ZnFe_2O_4 particles and their use as heterogeneous photo-Fenton catalysts. *Materials*. 2014;9:6281-6290.
42. Amiri M, Salavati-Niasari M, Pardakhty A, Ahmadi M, Akbari A. Caffeine: A novel green precursor for synthesis of magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles and pH-sensitive magnetic alginate beads for drug delivery. *Materials Science & Engineering C*. 2017;76:1085–1093.
43. Waldron RD. Infrared Spectra of Ferrites. *Physical Reviews*. 1955;99:1727–1735.
44. Zhang R, Sun L, Wang Z, Hao W, Cao E, Zhang Y. Dielectric and magnetic properties of CoFe_2O_4 prepared by sol-gel auto-combustion method. *Materials Research Bulletin*. 2018; 98:133-138.
45. Anchieta CG, Sallet D, Foletto EL, Silva SS, Chiavone-Filho O, Nascimento CAO, Synthesis of ternary zinc spinel oxides and their application in the photodegradation of organic pollutant. *Ceramics International*. 2014;40:4173-4178.
46. Anchieta CG, Severo E, Rigo C, Mazutti M, Kuhn RC, Muller E, Flores E, Moreira R, Foletto EL, Rapid and facile preparation of zinc ferrite (ZnFe_2O_4) oxide by microwave-solvothermal technique and its catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton reaction. *Materials Chemistry and Physics*. 2015;160:141-147.
47. Floresyona D, Goubard F, Aubert PH, Lampre I, Mathurin J, Dazzi A, Ghosh S, Beaunier P, Brisset F, Remita S, Ramos L, Remita H. Highly active poly(3-hexylthiophene) nanostructures for photocatalysis under solar light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;209:23–32.
48. Soltani T, Lee BK, Improving heterogeneous photo-Fenton catalytic degradation of toluene under visible light irradiation through Ba-doping in BiFeO_3 nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2016;425:199–207.
49. Nawrockia J, Kasprzyk-Hordernb B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;99:27–42.
50. Ren Y, Dong Q, Feng J, Ma J, Wen Q, Zhang M. Magnetic porous ferrosinell NiFe_2O_4 : A novel ozonation catalyst with strong catalytic property for degradation of di-n-butyl phthalate and convenient separation from water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;382:90–96.

51. Liu X, Zhou Z, Jing G, Fang J. Catalytic ozonation of Acid Red B in aqueous solution over a Fe–Cu–O catalyst. *Separation and Purification Technology*. 2013;115:129–135.
52. Geluwe SV, Braeken L, Bruggen BV. Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: A review. *Water Research*. 2011;45:3551–3570.

3.2 ARTIGO II: Síntese de CoFe_2O_4 sobre os suportes MgAl_2O_4 e ZSM-5 para uso na degradação de poluente orgânico pelo processo foto-Fenton heterogêneo sob irradiação visível e solar

Jivago Schumacher de Oliveira, Fabiano da Costa Halmenschlager, Sérgio Luiz Jahn,
Edson Luiz Foletto

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97.105-900, Santa Maria, RS, Brasil
e-mail: jivago.s.o@hotmail.com; fabiano_halmenschlager@yahoo.com.br; sergiojahn@gmail.com; efoletto@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho, ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) foi sintetizada sobre aluminato de magnésio (MgAl_2O_4) e zeólita ZSM-5 e a atividade catalítica desses materiais na reação foto-Fenton visando a decomposição de um poluente orgânico em solução aquosa foi avaliada. Ferrita de cobalto foi sintetizada sobre os suportes pela rota solvotérmica. Os materiais magnéticos foram caracterizados por difração de raios-X, isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. Os catalisadores foram avaliados na degradação de corante amaranth sob irradiações visível artificial e solar. Os sistemas produzidos $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ apresentaram satisfatórias atividades catalíticas, sendo superior comparado a ferrita de cobalto pura. As atividades catalíticas para ambos os sistemas foram superiores quando do uso de irradiação solar, atingindo 95 % de descoloração e 80 % de mineralização em 30 e 240 min de reação, respectivamente. Portanto, MgAl_2O_4 e ZSM-5 como suportes para a ferrita de cobalto apresentam-se como materiais promissores para a degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através da reação foto-Fenton heterogênea.

Palavras-chave: ferrita de cobalto, suporte, foto-Fenton, visível, solar.

ABSTRACT

In this work, cobalt ferrite (CoFe_2O_4) was synthesized on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) and ZSM-5 zeolite and the catalytic activity of these materials in the photo-Fenton reaction for the decomposition of an organic pollutant in aqueous solution was evaluated. Cobalt ferrite was synthesized on the supports by the solvothermal route. The magnetic materials were characterized by X-ray diffraction, adsorption/desorption isotherms of nitrogen, scanning electron microscopy and X-ray dispersive energy spectroscopy. The catalysts were evaluated for the degradation of amaranth dye under artificial visible and solar irradiations.

The produced materials $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ presented satisfactory catalytic activities, being superior compared to pure cobalt ferrite. Both the systems showed higher catalytic activity when solar irradiation was used, reaching 95% of decoloration and 80% of mineralization at 30 and 240 min of reaction, respectively. Therefore, MgAl_2O_4 and ZSM-5 as supports for the cobalt ferrite are promising materials aiming the degradation of organic pollutants in aqueous solutions through the heterogeneous photo-Fenton reaction.

Keywords: cobalt ferrite, support, photo-Fenton, visible, solar.

1. INTRODUÇÃO

As elevadas cargas de compostos orgânicos recalcitrantes presentes nas águas residuais industriais têm levado a esforços recentes de muitos pesquisadores na busca de métodos de tratamento mais eficientes [1]. Atualmente os processos oxidativos avançados (POAs) têm recebido grande atenção por ser uma tecnologia emergente para a degradação de poluentes orgânicos em efluentes aquosos [2,3].

Os POAs se destacam por ser considerado um método potencialmente promissor e eficiente, pois geram agentes altamente reativos, tais como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que promovem a oxidação dos compostos orgânicos em CO_2 , H_2O e alguns sais inorgânicos [4,5]. Dentre os POAs, o processo foto-Fenton heterogêneo é considerado eficiente para degradar poluentes orgânicos presentes em águas residuais [6-8], além de apresentar como vantagem a recuperação e reutilização do catalisador em reações subsequentes [9-11]. Esse processo emprega a combinação de H_2O_2 , Fe^{2+} e irradiação em um meio aquoso ácido ($\text{pH} \leq 3$), produzindo radicais altamente oxidativos ($\bullet\text{OH}$) [12,9].

Materiais baseados em ferro tais como ferritas, com fórmula geral MFe_2O_4 , onde “M” representa um cátion metálico, têm sido largamente utilizados como potenciais catalisadores foto-Fenton heterogêneos, devido à sua alta atividade catalítica, estrutura cristalina estável, solubilidade extremamente baixa e, especialmente, propriedade magnética para a sua separação do meio reacional por um campo magnético [13-15].

Devido ao seu baixo *band gap* (ao redor de 2.0 eV), as ferritas possuem a capacidade de absorver luz visível, além da luz UV [13,16], tornando assim, altamente eficientes em um largo espectro de irradiação.

Vários trabalhos demonstraram que o uso de diferentes suportes para ancorar e dispersar uma fase ativa leva a uma maior eficiência do catalisador, pois geram uma interação superior entre as moléculas poluentes e os radicais $\bullet\text{OH}$ formados na superfície do catalisador,

proporcionando uma maior velocidade de reação [17,18,2].

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo sintetizar ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) sobre dois suportes, aluminato de magnésio (MgAl_2O_4) e zeólita ZSM-5, e avaliar a atividade catalítica desses materiais na degradação de poluente orgânico através da reação foto-Fenton heterogênea sob luz visível e solar.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Suportes

Os suportes ZSM-5 e MgAl_2O_4 usados nesse trabalho foram preparados anteriormente [2,19], respectivamente, onde consta detalhadamente os respectivos procedimentos de síntese e caracterizações.

2.2 Preparação de CoFe_2O_4

Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) na forma pura foi usada como um catalisador referência para fins comparativos de atividade catalítica. O material foi sintetizado por rota solvotérmica, utilizando cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursores dos metais cobalto e ferro, respectivamente, e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) como solvente. A razão estequiométrica dos sais usada foi de 1:2 = Co:Fe, de acordo com a fórmula estrutural do óxido CoFe_2O_4 . Assim, 4 mmol de cloreto de cobalto e 8 mmol de cloreto férrico foram dissolvidos em 120 mL de etilenoglicol sob agitação, seguido da adição de 60 mmol acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). A solução foi transferida para o interior de copos de teflon acoplados a autoclaves de aço inoxidável e, em seguida, submetida a uma temperatura de 200 °C por 10 h. Após, os sólidos produzidos foram lavados com água destilada e, posteriormente, secos a 100 °C por 24 h.

2.3 Preparação da ferrita suportada

Para obter os catalisadores $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$, pós de MgAl_2O_4 e ZSM-5 foram adicionadas na solução alcoólica descrita anteriormente na síntese de ferrita de cobalto, em quantidades suficientes para se obter um teor de 10% em massa de CoFe_2O_4 sobre cada suporte. As misturas foram agitadas magneticamente por 1 h, e subsequentemente,

submetidas a um tratamento de ultrassom por 30 min (Branson Ultrasonic Cleaner 2510R-MT, 100W, 42 KHz). Posteriormente, as suspensões foram transferidas para o interior de copos de teflon acoplados a autoclaves de aço inoxidável, e submetidas a uma temperatura de 200 °C por 10 h. Por fim, os materiais formados foram simultaneamente filtrados e lavados com água destilada, e secos a 100 °C por 24 h. No final dessa etapa, amostras de CoFe_2O_4 suportadas sobre MgAl_2O_4 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$) e ZSM-5 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$) foram obtidas.

2.4 Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) usando um difratômetro Rigaku Miniflex 300, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, com passo de $0,03^\circ$ (em 2θ) e tempo de aquisição de 0,9 s. As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram obtidas em um instrumento Micromeritics ASAP 2020. Antes da análise, as amostras foram degaseificadas a 200 °C sob vácuo. As áreas de superfície específica foram calculadas de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e as distribuições de tamanho de poro foram obtidas de acordo com o método Barret-Joyner-Halenda (BJH). A morfologia e composição química das partículas das amostras foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, equipamento Carl Zeiss, Sigma 300VP) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), respectivamente. A fim de avaliar a estabilidade química dos catalisadores, o teor de ferro lixiviado na solução após a reação foi determinado por espectrometria de absorção atômica de chama (Agilent 240FS).

2.5 Ensaio catalítico

Como molécula modelo poluente, utilizou-se o corante azo Amarantho (CAS n. 915-67-3, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$, massa molecular: $604,47 \text{ g mol}^{-1}$), o qual é largamente utilizado em indústrias farmacêuticas. As reações foto-Fenton foram realizadas usando um recipiente de vidro (250 mL) disposto sobre um agitador magnético, e irradiadas sob luz artificial visível e solar. Para os ensaios sob luz visível, foi usada uma lâmpada fluorescente comercial (85 W, Empalux, intensidade de irradiação: $3,8 \text{ mW/cm}^2$) localizada a 10 cm acima da superfície da solução aquosa de corante. Para os experimentos sob luz solar, a solução foi exposta ao ar livre em um dia sem nuvens. O diagrama esquemático do sistema reacional solar usado nesse trabalho está apresentado em Collazzo et al. 2012 [20]. Os ensaios sob irradiação solar foram feitos entre 11:00 e 14:00 no mês de maio de 2017 em Santa Maria, Brasil ($29^\circ 41' 02'' \text{ S}$ e 53°

48' 25" O). A intensidade média de irradiação solar foi de 75 mW/cm^2 (Instituto Nacional de Meteorologia, 2017). Os experimentos foram realizados empregando uma relação de 0,5 g de catalisador por litro de solução de corante, enquanto que, para o ensaio com o catalisador referência CoFe_2O_4 , foi empregado 0,05 g por litro de solução, já que esta quantidade corresponde ao teor de CoFe_2O_4 (10% em massa) contido nos sistemas $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$. A concentração do corante na solução foi de 75 mg L^{-1} . A solução foi ajustada ao $\text{pH} = 2.9$ com ácido sulfúrico diluído em água destilada ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Antes de iniciar a reação foto-Fenton, a solução (100 mL) foi agitada na presença do catalisador até atingir o equilíbrio de adsorção. Então, 8 mmol L^{-1} de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi adicionado a solução, e esta foi exposta a irradiação (visível ou solar), dando início a reação foto-Fenton. Amostras foram retiradas no decorrer da reação com auxílio de uma seringa e centrifugadas para separação do catalisador da solução. A descoloração da solução foi determinada pela leitura da cor em um espectrofotômetro UV-vis (Bel Photonics, SP1105), no comprimento de onda de máxima absorbância, 525 nm. A mineralização da solução foi determinada usando um analisador TOC-L CPH/CPN (Shimadzu). A cinética de descoloração da solução foi expressa pela razão $C/C_0 (= A/A_0)$ em função do tempo, enquanto a cinética de mineralização da solução foi expressa em termos de COT/COT_0 em função do tempo, onde: A_0 e A são as absorbâncias da solução de corante inicial e no tempo de reação t , respectivamente; COT e COT_0 são as concentrações totais de carbono orgânico inicial e no tempo de reação t , respectivamente. Os ensaios foram realizados em triplicata em um erro experimental de no máximo 4% foi observado tanto para a descoloração quanto para a mineralização do corante.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterização dos materiais

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X de CoFe_2O_4 puro e dos sistemas $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$. É possível observar que houve a formação da fase única CoFe_2O_4 , com picos de difração localizados em 2θ a 18.29° , 30.08° , 35.44° , 37.06° , 43.06° , 53.45° , 56.97° e 62.59° , os quais correspondem aos planos de reflexão de (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), respectivamente, de acordo com o cartão JCPDS número 22-1086. Para o sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, os planos de reflexão (111), (220), (311), (440), (511) e (440) são correspondentes a estrutura do MgAl_2O_4 (cartão JCPDS

número 77-1203), enquanto que para o sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$, picos característicos da estrutura da zeólita ZSM-5 foram observados [21, 2]. Cabe ressaltar que nenhum pico de difração correspondente a CoFe_2O_4 foi observado sobre os difratogramas de ambos os sistemas $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$. Para o sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, ambos os componentes CoFe_2O_4 e MgAl_2O_4 possuem picos localizados praticamente sobre as mesmas posições 2θ , resultando em uma sobreposição dos mesmos. No caso do material $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$, o componente CoFe_2O_4 pode estar altamente disperso sobre a superfície do suporte ZSM-5, tornando assim, indetectável por DRX na quantidade usada nesse trabalho [22, 23].

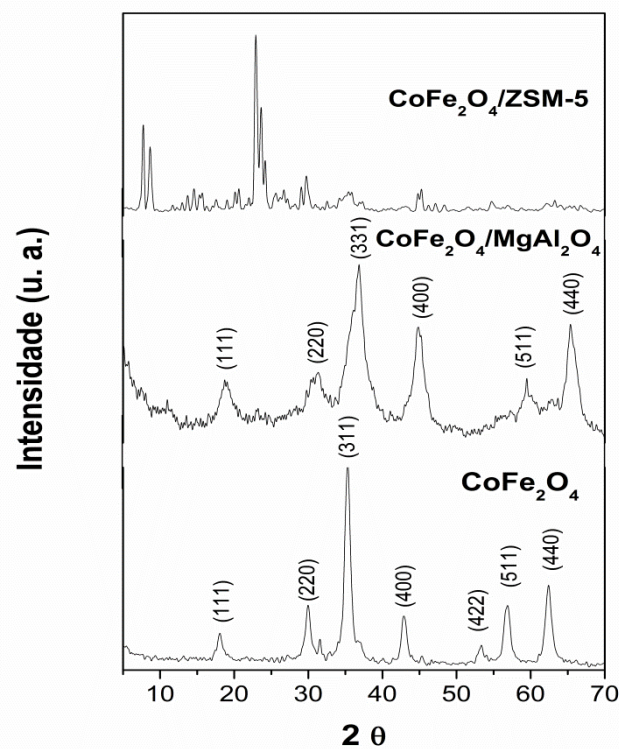


Figura 1. Difratogramas das amostras CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$.

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (Figura 2a) e as respectivas distribuições de tamanho de poros (Figura 2b) das amostras CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$. As propriedades físicas das amostras obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio estão apresentadas na Tabela 1. Na Figura 2a, observa-se que as isotermas de CoFe_2O_4 apresentam um acentuado *loop* de histerese, indicando ser um material com estrutura mesoporosa do tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). O material

$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ apresenta isothermas do tipo V, características de uma estrutura predominante mesoporosa. A amostra apresenta diâmetro médio de poros localizados na região mesoporosa ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$), de acordo com os resultados mostrados na Tabela 1. A amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ apresenta uma combinação de isothermas do tipo I e IV (Figura 2a), indicando a presença de microporos associados com mesoporos. A presença de mesoporos na amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ pode ser observada através da curva de distribuição de tamanho de poros (Figura 2b), o qual se estende até a região de mesoporos ($d > 2 \text{ nm}$).

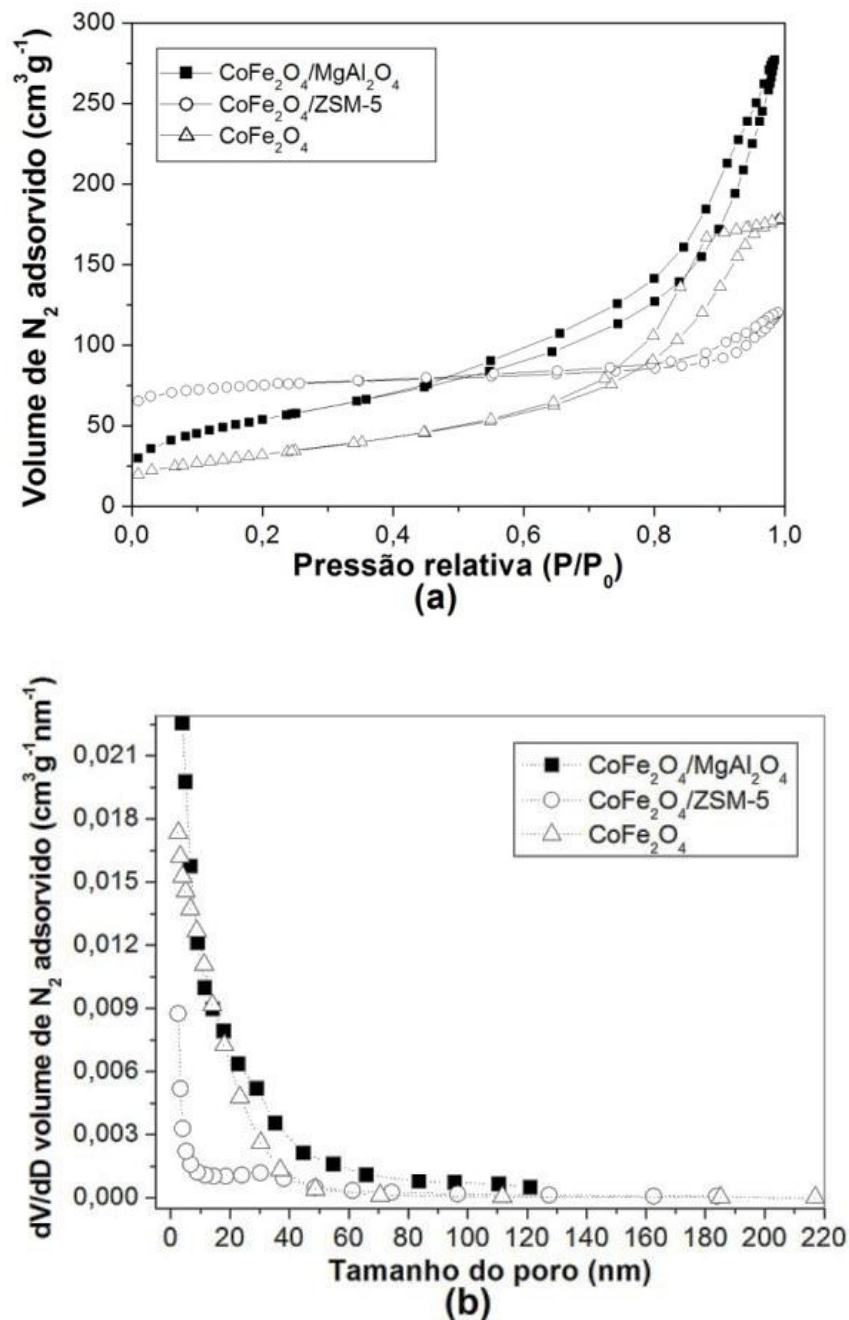


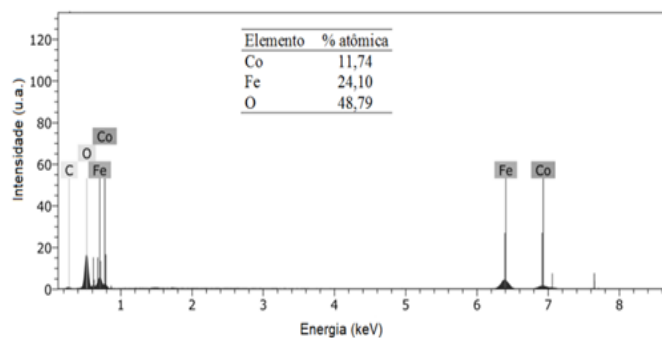
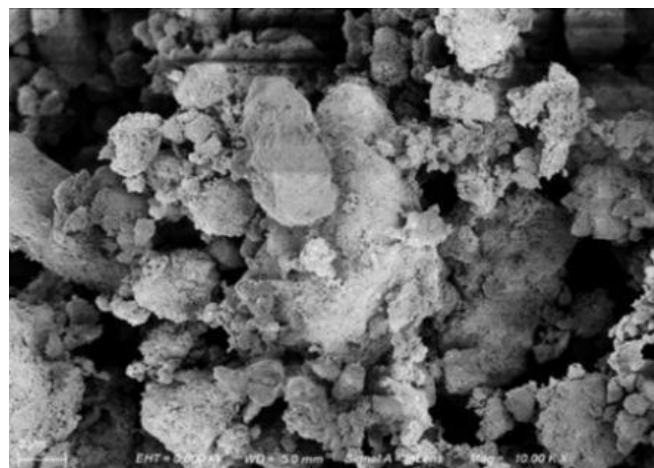
Figura 2. Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) e distribuição do tamanho de poros (b) das amostras CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$.

Da tabela 1, observa-se que o uso do suporte ZSM-5 proporcionou uma maior área de superfície comparado ao MgAl_2O_4 , embora com menor volume total de poros. Com relação ao diâmetro médio de poros, todos os materiais apresentaram valores relativamente próximos.

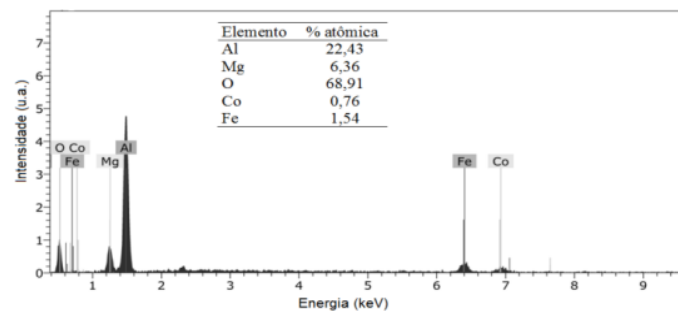
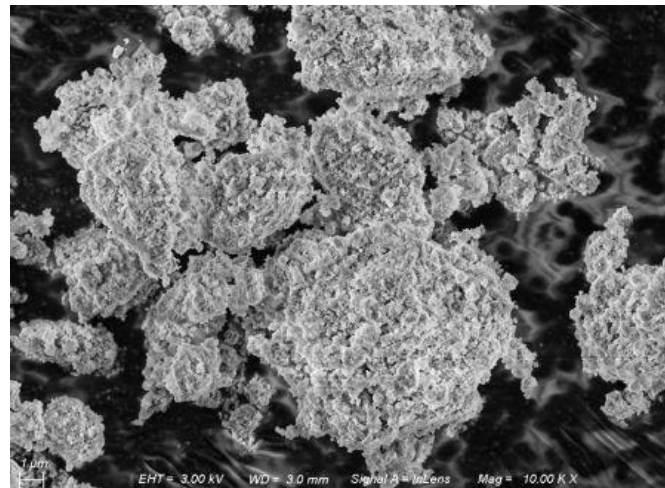
Tabela 1. Propriedades físicas das amostras.

AMOSTRA	ÁREA BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	VOLUME TOTAL DE POROS ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS (nm)
CoFe_2O_4	116	0,282	8,88
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	196	0,427	9,81
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$	254	0,184	11,52

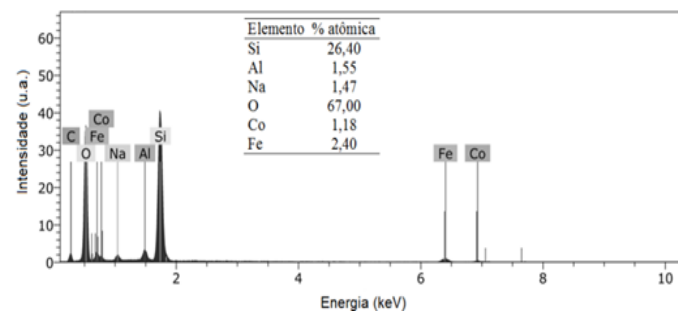
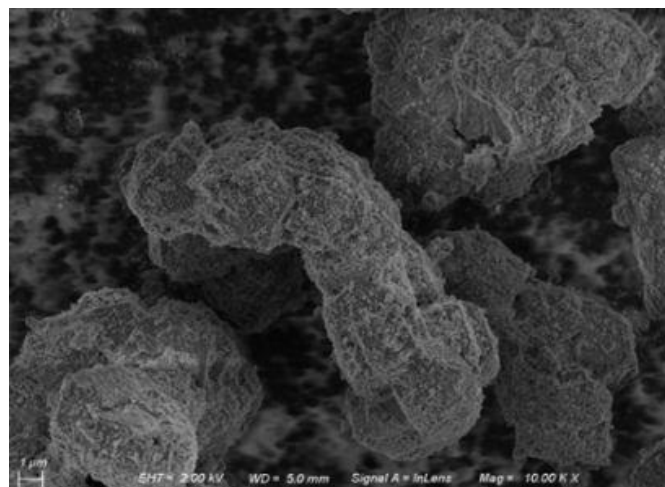
A Figura 3 apresenta as imagens de MEV e a composição química das amostras CoFe_2O_4 (Figura 3a), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (Figura 3b) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ (Figura 3c). As imagens de todas as amostras mostram aglomerações de partículas com formas irregulares. Através dos resultados da análise de EDX, a razão atômica Co:Fe encontrada para todas as amostras foi cerca de 1:2, confirmando a formação da ferrita (CoFe_2O_4) sobre a superfície das partículas do suportes



(a)



(b)



(c)

Figura 3. Micrografias e análise de EDX das amostras (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e (c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$.

A Figura 4 mostra as partículas dos materiais atraídos por um ímã, confirmando suas propriedades magnéticas, as quais podem ser facilmente separadas da solução por um campo magnético.

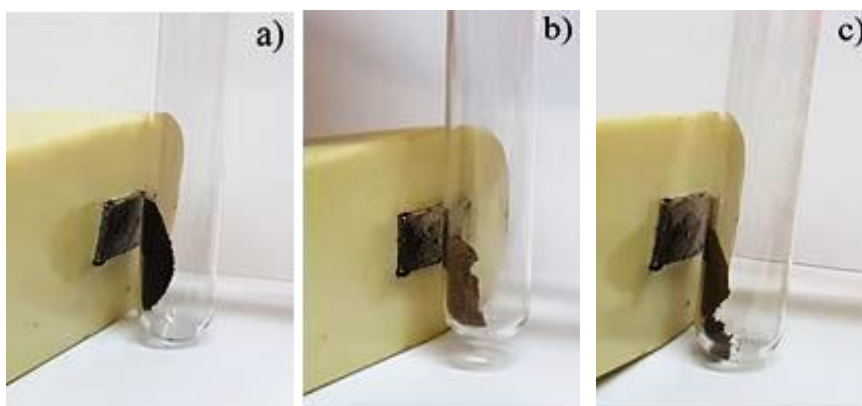


Figura 4. Imagens fotográficas dos materiais magnéticos (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e (c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$.

2.6 Atividade catalítica

A Figura 5 apresenta os resultados da eficiência de descoloração (Figura 5a) e remoção de carbono orgânico total (COT) (Figura 5b) para a solução de corante amarantho, usando os catalisadores CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ na presença de irradiação artificial visível. Cabe ressaltar que ensaios preliminares realizados sob a condição Fenton (presença de catalisador e peróxido de hidrogênio e sem irradiação) apresentaram eficiências desprezíveis de descoloração da solução. Observando o desempenho dos catalisadores (Figura 5a), a ferrita de cobalto suportada nos dois suportes apresentou desempenho significativamente superior comparada a ferrita pura, demonstrando que o uso de suportes é primordial para a obtenção de uma maior descoloração da solução. Esse resultado pode ser atribuído a grande dispersão da ferrita sobre a superfície dos suportes, e conseqüentemente, levando a um aumento do contato da superfície do catalisador com as moléculas poluentes, gerando uma rápida velocidade de degradação. O sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ demonstrou uma eficiência ligeiramente maior em comparação com o sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ em 60 min de reação, o qual pode ser atribuído a sua maior capacidade adsorptiva. Comportamento similar foi observado para a remoção de COT (Figura 5b), onde a ferrita suportada em ambas as matrizes foi mais eficaz, sendo que o uso do suporte MgAl_2O_4 apresentou também atividade ligeiramente maior comparado ao suporte ZSM-5.

Cerca de 80 % de remoção de COT foi alcançado em 240 min de reação usando $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ como catalisador foto-Fenton.

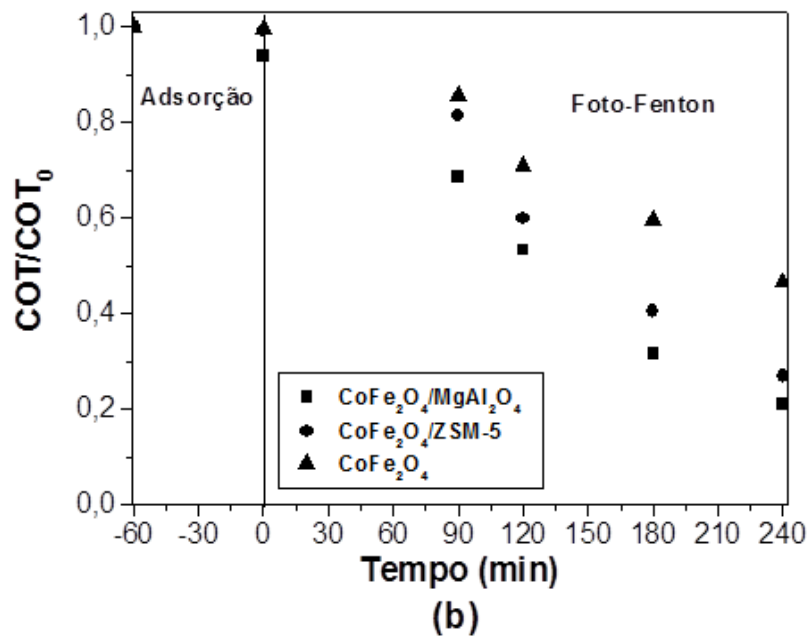
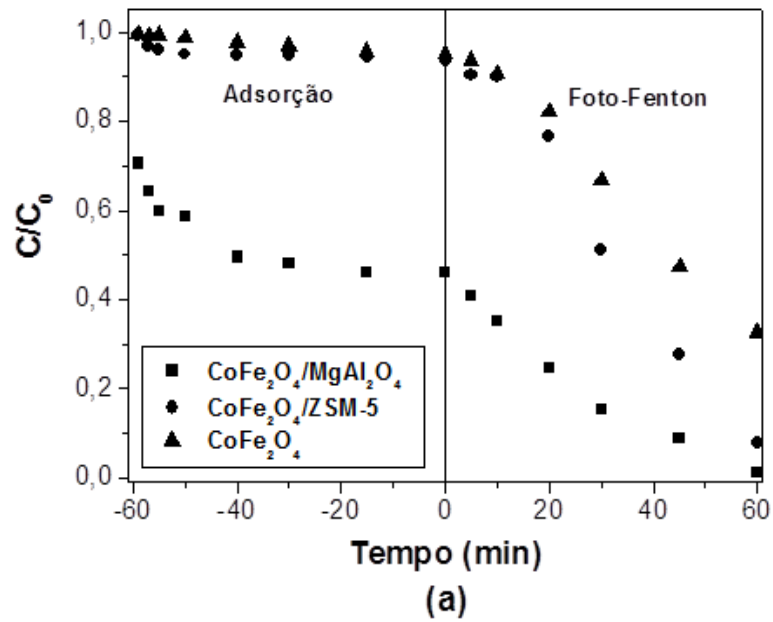


Figura 5. Eficiência de (a) descoloração e (b) remoção de COT da solução de amarantho sob luz visível.

As constantes de velocidade de descoloração (k_d) e mineralização (k_m) do corante foram obtidas através da inclinação da reta, de acordo com as Eqs. (1) e (2), e ambas seguiram o modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_d t \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{COT}{COT_0}\right) = k_m t \quad (2)$$

Onde: k_d e k_m são as constantes de velocidade para a descoloração e mineralização do corante, respectivamente, e ambas foram determinadas a partir da inclinação das respectivas retas.

Conforme os resultados das constantes de velocidade de descoloração (k_d) mostrados na Tabela 2, os maiores valores ocorreram para a ferrita de cobalto quando suportada, sendo duas vezes (CoFe₂O₄/ZSM-5) a três vezes (CoFe₂O₄/MgAl₂O₄) mais rápido em relação a ferrita de cobalto pura. O comportamento das constantes de mineralização (k_m) foi semelhante ao do de descoloração, apenas com uma diferença ligeiramente menor entre elas, conforme mostrado na Tabela 2.

Na Figura 6 estão apresentados os resultados da eficiência de descoloração (Figura 6a) e remoção de COT (Figura 6b) para todos os catalisadores irradiados sob luz solar. Ao comparar a eficiência de descoloração entre os sistemas suportados e a ferrita de cobalto pura (Figura 6a), uma ligeira diferença pode ser observada em 30 min de reação em prol dos catalisadores suportados. Comparando os catalisadores suportados, ambos apresentaram similar eficiência de descoloração (Figura 6a). Para os resultados de remoção de COT (Figura 6b), os sistemas suportados apresentaram superior atividade comparada a ferrita pura, sendo que o uso do suporte MgAl₂O₄ foi mais benéfico em relação ao suporte ZSM-5. A partir dos valores das constantes de velocidade k_d e k_m mostradas na Tabela 2, verificou-se que as velocidades de reação foram mais rápidas quando da utilização dos catalisadores CoFe₂O₄/MgAl₂O₄ e CoFe₂O₄/ZSM-5 comparados a ferrita pura. Para a remoção de COT, o sistema CoFe₂O₄/MgAl₂O₄ apresentou maior velocidade de reação em relação ao CoFe₂O₄/ZSM-5. Através da Figura 5 e Figura 6, é possível verificar que o material CoFe₂O₄/MgAl₂O₄ apresentou superior capacidade de adsorção do amarantho comparado ao CoFe₂O₄/ZSM-5, o qual pode ser atribuído ao seu maior volume de poros (Tabela 1). Entretanto, a superior capacidade de adsorção usando MgAl₂O₄ como suporte de CoFe₂O₄ não resultou em um ganho significativo no resultado de degradação do corante quando comparado

ao suporte ZSM-5. Dessa forma, apesar da baixa capacidade de adsorção do suporte ZSM-5, uma alta eficiência de descoloração e mineralização através do seu uso sob ambas as irradiações visível e solar ocorreu.

A utilização da irradiação solar promoveu um surpreendente ganho na atividade catalítica em relação à configuração com luz visível. Tanto k_d quanto k_m foram superiores com o uso da irradiação solar para todos os catalisadores, conforme mostrado na Tabela 2. A superior atividade catalítica usando luz solar está associada a presença de cerca de 5% de irradiação no comprimento de onda no ultravioleta [24].

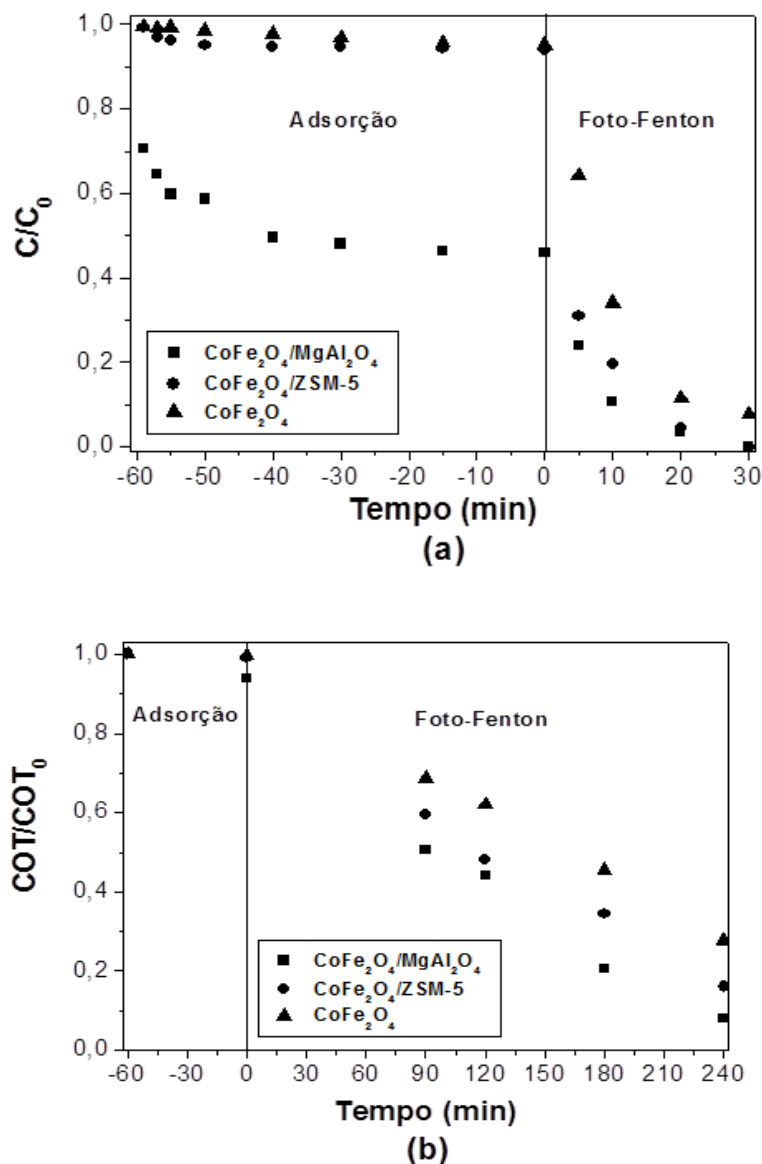


Figura 6. Eficiência de (a) descoloração e (b) remoção de COT da solução de amaranth sob luz solar.

Tabela 2. Constantes de velocidade para a descoloração e mineralização do corante amaranço sob irradiação visível e solar.

CATALISADOR	LUZ VISÍVEL				IRRADIAÇÃO SOLAR			
	$k_d(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_m(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_d(\text{min}^{-1})$	R^2	$k_m(\text{min}^{-1})$	R^2
CoFe ₂ O ₄	18,10 x10 ⁻³	0,98	3,20 x10 ⁻³	0,98	87,90 x10 ⁻³	0,98	5,20 x10 ⁻³	0,98
CoFe ₂ O ₄ /ZSM-5	39,30 x10 ⁻³	0,95	5,60 x10 ⁻³	0,97	193,50 x10 ⁻³	0,97	7,30 x10 ⁻³	0,98
CoFe ₂ O ₄ /MgAl ₂ O ₄	54,40x10 ⁻³	0,96	6,50 x10 ⁻³	0,98	214,50 x10 ⁻³	0,96	10,10 x10 ⁻³	0,97

Devido a reação Fenton ser realizada em pH ácido (abaixo de 3), o elemento ferro pode ser lixiviado para a solução durante a reação. Dessa forma, esse elemento foi monitorado por espectrometria de absorção atômica de chama a fim de avaliar a estabilidade dos catalisadores, sendo os resultados apresentados na Tabela 3. Foram encontrados valores de ferro lixiviado menores que 1,5 mg L⁻¹ para todos os materiais, após 240 min de reação. Esses valores estão bem abaixo do valor estabelecido pela legislação ambiental brasileira (CONAMA) [25] para descarte em efluentes, que é de 15 mg L⁻¹ para o Fe. Esse resultado indica uma satisfatória estabilidade dos materiais produzidos neste trabalho para uso como catalisadores em reações foto-Fenton para degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas ácidas.

Tabela 3. Teor de ferro lixiviado dos catalisadores após 240 min de reações de foto-Fenton.

Catalisador	CoFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄ /MgAl ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄ /ZSM-5
Teor Lixiviado			
Ferro (mg L ⁻¹)	0,448	1,409	1,419

4. CONCLUSÃO

A preparação de ferrita de cobalto suportada em aluminato de magnésio (MgAl₂O₄) e zeólita ZSM-5 foi realizada com sucesso, proporcionando a obtenção dos sistemas catalíticos magnéticos CoFe₂O₄/MgAl₂O₄ e CoFe₂O₄/ZSM-5. Ambos os sistemas apresentaram propriedades físicas intrínsecas que culminaram em resultados relevantes para a efetiva degradação do corante amaranço na reação foto-Fenton. Os resultados mostraram que os

sistemas $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ foram mais eficientes quando comparado a ferrita de cobalto pura. No que diz respeito à fonte de irradiação, a solar mostrou ser muito mais efetiva. Em geral, pode-se afirmar que ambos os materiais MgAl_2O_4 e ZSM-5 podem ser usados como potenciais suportes de ferrita de cobalto, atingindo resultados promissores para a degradação de poluentes orgânicos presentes em soluções aquosas através do uso do processo foto-Fenton.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. “Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review”, *Chemical Engineering Journal*, v. 320, pp. 608–633, March 2017.
- [2] OLIVEIRA, J. S.; DRUMM, F. C.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTTO, E. L. ; JAHN, S. L. “Preparação do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ para uso como catalisador na reação foto-Fenton”, *Cerâmica*, v. 62, pp. 281-287, Agosto 2016.
- [3] POURAN S. R.; RAMAN, A.; DAUD, W. “Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions”, *Journal of Cleaner Production*, v. 64, pp. 24-35, Sep. 2014.
- [4] BOKARE, A. D.; CHOI, W. “Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes”, *Journal of hazardous materials*, v. 275, pp. 121-135, Jun. 2014.
- [5] HOU, B.; HAN, H.; JIA, S.; ZHUANG, H.; XU, P. WANG, D. “Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano- Fe_3O_4 : kinetics with the Fermi's equation” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 56 pp. 138-147, April 2015.
- [6] NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. “Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, pp. 1-26, July 2010.
- [7] ANCHIETA, C. G.; SEVERO, E. C.; RIGO, C.; MAZUTTI, M. A.; KUHN, R. C.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M.; MOREIRA, R.; FOLETTTO, E. L. “Rapid and facile preparation of zinc ferrite (ZnFe_2O_4) oxide by microwave-solvothermal technique and its

catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton reaction”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 160 pp. 141-147, June 2015.

[8] MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L.; “Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review”, *Chemosphere*, v. 174, pp. 665-688, Feb. 2017.

[9] SOON, A. N.; HAMEED, B. H. “Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous photo-Fenton catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, v. 450, pp. 96–105, Nov. 2013.

[10] DULOVA, N.; TRAPIDO, M.; DULOV, A. “Catalytic degradation of picric acid by heterogeneous Fenton-based processes”, *Environ. Technol.*, v. 32, pp. 439 – 446, Feb-Mar 2011.

[11] HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. “Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review”, *Journal of environmental sciences*, v. 39, pp. 97–109, Dec. 2016.

[12] PIGNATELLO, J. J. “Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenox herbicides by hydrogen peroxide”, *Environmental Science and Technology*, v. 26, pp. 944-951, May 1992.

[13] DOM, R.; SUBASRI, R.; RADHA, K.; BORSE P. H. “Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation”, *Solid State Communications*, v. 151, pp. 470–473, Mar. 2011.

[14] TEZUKA, K.; KOGURE, M.; SHAN, J. Y. “Photocatalytic degradation of acetic acid on spinel ferrites MFe_2O_4 (M = Mg, Zn, and Cd)”, *Catalysis Communications*, v. 48, pp. 11–14, Mar. 2014.

[15] DU, Y.; MAB, W.; LIUA, P.; ZOUB, B.; MA, J. “Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles supported on titanate nanotubes($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TNTs}$) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 308, pp. 58–66, January 2016.

[16] CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X-Z. “Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review”, *Separation and Purification Technology*, v. 87 pp. 1–14, Mar. 2012.

[17] GAO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H. “Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 178, p. 29-36, Nov. 2015.

[18] YUAN, N.; ZHANG, G.; GUO, S.; WAN, Z. “Enhanced ultrasound-assisted degradation

of methyl orange and metronidazole by rectorite-supported nanoscale zero-valent iron”, *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 28, pp. 62-68, January 2016.

[19] FOLETTTO, E. L.; ALVES, R. W. ; JAHN, S. L. “Preparation of Ni/Pt Catalysts Supported in Spinel ($MgAl_2O_4$) for methane reforming reaction”, *Journal of Power Sources*, v. 161, pp. 531-534, Oct. 2006.

[20] COLLAZZO, G. C.; FOLETTTO, E. L.; JAHN, S. L. VILLETTI, M, A. “Degradation of Direct Black 38 dye under visible light and sunlight irradiation by N-doped anatase TiO_2 as photocatalyst”, *Journal of Environmental Management*, v. 98, pp. 107-111, May 2012.

[21] TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. “Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 4nd Editon, The Stucture Commission of the International Zeolite Association”, 2001. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/books/Collection_4ed.pdf>

[22] OLIVEIRA, J. S.; MAZUTTI, M. A.; URQUIETA-GONZALEZ, E.; FOLETTTO, E.; JAHN.S. “Preparation of Mesoporous Fe_2O_3 -Supported ZSM-5 Zeolites by Carbon-Templating and their Evaluation as Photo-Fenton Catalysts to Degrade Organic Pollutant”, *Materials Research*.v. 19, pp. 1399-1406, Sep. 2016.

[23] ZEPEDA, T.A.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G.; OLIVAS, A.; FUENTES, S.; HALACHEV, T. “Effect of Al and Ti content in HMS material on the catalytic activity of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, pp. 157-170, April 2008.

[24] Instituto Nacional de meteorologia. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>>

[25] CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf>

3.3 ARTIGO III: Preparation of highly efficient $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite photocatalyst for the degradation of rhodamine B dye from aqueous solution

Jivago Schumacher de Oliveira, Michel Brondani, Siara Silvestri, Evandro Sttoffels
Mallmann, Sérgio Luiz Jahn, Edson Luiz Foletto*

*Postgraduate Program in Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria,
97.105-900, Santa Maria, Brazil*

Abstract. $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite was synthesized using a simple two-step process and applied as a novel efficient photocatalyst for the rhodamine B dye degradation from aqueous solution. Characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption isotherms, scanning electron microscopy (SEM), EDS analysis and diffuse reflectance spectroscopy were employed in order to investigate the physical and chemical properties of composite. Higher values of specific surface area, pore volume and diameter as well as a smaller band-gap energy promoted a greater catalytic activity of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite when compared to Zn_2SnO_4 . A rapid decolorization of dye solution was observed at 40 min of reaction using the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ catalyst, being 2.5 times faster than the Zn_2SnO_4 . Therefore, the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite shows extraordinarily high photocatalytic activity toward the degradation of rhodamine B dye from aqueous solution.

Keywords: $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$, synthesis, coupled oxides, photocatalysis, rhodamine B.

Introduction

Zn_2SnO_4 is a semiconductor material with a typical spinel structure, and have promising applications in advanced technologies such as photovoltaic devices, gases and humidity detection, gas sensor, photoelectron chemical cells and synergistic flame retardants (Habibi and Mardani 2017; Hedayatet al. 2017; Choi et al. 2013; Jeronsia et al. 2016).

Recently, Zn_2SnO_4 has also attracted considerable interest for its high photocatalytic activity aiming the degradation of organic molecules from aqueous solution; (Das et al. 2017; Zhaoet al. 2016; Hua et al. 2017; Jia et al. 2016). Photocatalysis an oxidation advanced process (OAP) widely employed for the abatement of pollutant organic molecules from

wastewater. Photocatalytic process occurs from the generation of photogenerated charge carriers (hole and electron) on the semiconductor surface upon the absorption of light. The photogenerated holes in the valence band diffuse to the semiconductor surface and react with adsorbed water molecules, producing highly oxidative radicals ($\cdot\text{OH}$), which are responsible by the degradation of pollutant organic molecules (Nakata and Fujishima 2012; Alshehri et al. 2018).

It is well known that coupled semiconductor oxides can enhance certain functions in comparison with their individual components (Alshehri et al. 2018; Foletto et al. 2012). The coupling among semiconductor oxides can improve the photocatalytic activity since photogenerated electrons upon the absorption of light can be transferred between them, increasing the separation of electron–hole pairs and the photoexcitation range (Nakata and Fujishima 2012; Alshehri et al. 2018).

A very few works addressing the application of Zn_2SnO_4 -based composites in photocatalytic processes aiming at the improvement of organic pollutants degradation from aqueous solution have been reported in literature. Composites such as $\text{ZnSnO}_3/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ (Habibi and Mardani 2017), $\text{SnO}_x/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ (Wang et al. 2017), $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ (Raja et al. 2018), $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ (Junpoy et al. 2017) and p-BiOI/n- Zn_2SnO_4 (Li et al. 2014) have been successfully applied in the degradation of dyes molecules from aqueous solution. However, the use of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) coupled with Zn_2SnO_4 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite) as a photocatalyst for the degradation of organic molecule from aqueous solution has not yet been reported.

In this context, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite was prepared using a simple two-step process and applied as photocatalyst in the degradation of rhodamine B dye from aqueous solution under artificial UV irradiation.

Materials and methods

Preparation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite

Firstly, Zn_2SnO_4 particles were prepared by hydrothermal method using microwave energy according to our previous work (Foletto et al. 2013). Zinc acetate ($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) and tin tetrachloride ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) were used as sources of zinc and tin, respectively. The aqueous solution of zinc acetate (25.7 g in 115 mL) was added slowly in an aqueous solution of tin tetrachloride (17.6 g in 100 mL). A solution of sodium

hydroxide (5 mol L^{-1}) (Vetec) was used in order to adjust pH at 7.5. The final solution was introduced into a microwave oven (Multiwave 3000 Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, Graz, Austria) equipped with high pressure quartz vessels. The operating temperature and pressure were adjusted to $250 \text{ }^\circ\text{C}$ and 60 bar, respectively. The power used was 1000 W for 30 min. The precipitate was filtered, washed with distilled water and dried at $110 \text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h.

In order to obtain the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite containing 10 wt% CoFe_2O_4 , an initial solution containing 0.24 g of cobalt chloride ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), 0.54 g of ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) (ratio 1: 2 = Co:Fe) dissolved in 120 ml of ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Vetec) under magnetic stirring, followed by addition of 2.04 g of sodium acetate ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) was prepared. Then, 2.3 g of Zn_2SnO_4 particles previously prepared were added into this solution and subjected to an ultrasound treatment at 40 kHz for 30 min. After, the mixture was transferred into the Teflon-lined stainless steel autoclave and subjected to a temperature of $200 \text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h. Finally, the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite was washed and dried at $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Both the materials (Zn_2SnO_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$) were employed as catalysts for comparison purposes.

Characterization of materials

Zn_2SnO_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), using a RigakuMiniflex model 300 diffractometer, being operated with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 30 kV, 10 mA, step size of 0.03° and a count time of 0.5 s per step. The pores properties were determined using a Micromeritics ASAP 2020 apparatus. The morphology and chemical analysis of the samples were obtained by scanning electron microscopy (SEM) using a FEI Inspect S 50 apparatus coupled to an auxiliary Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) detector. The band-gap energy (E_g , eV) of the materials was determined by to record the diffuse reflectance spectra, through a UV-visible spectrometer (UV-2600 Plus, Shimadzu) equipped with an integration sphere for reflectance spectra recording. The Kubelka-Munk function, $F(R) = (1-R)^2/2R$ was used to estimate the band-gap energy. The band-gap energy is defined by the extrapolating of the rising part to X-axis (λ_g , nm), and calculated by $E_g = 1240/\lambda_g$ (Nobbs 1985).

Photocatalytic assays

Rhodamine B dye (10mgL^{-1}) was used as a pollutant model compound in order to evaluate the photocatalytic activity of the materials. The reactor was batch-type, consisting of a glass vessel and mercury vapor lamp (80 W, UV photon flux of 7.1×10^{-6} Einstein s^{-1}) fixed at the center and protected by a quartz bulb. A cooling system to keep the temperature constant (25°C) was used. The reactor was filled with 200 mL of rhodamine B aqueous solution and 1g L^{-1} of catalyst ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ or Zn_2SnO_4) at natural pH of dye solution = 6.5. Before irradiation, the suspension was stirred until to reach the adsorption equilibrium. Preliminary experiments using only lamp and dye solution (without catalyst) were carried out, resulting in insignificant dye degradation. Aliquots of the aqueous solution were collected at various time intervals and centrifuged for the separation of catalyst. The dye concentration in the collected aliquots was determined using a UV-Vis spectrophotometer (Bel Photonics, SP1105), at a maximum wavelength of 554 nm. The degradation efficiency was expressed by the ratio C/C_0 as a function of reaction time t , being C , the absorbance after a reaction time t and C_0 , the initial absorbance before the reaction.

The aliquots of solutions at 0, 20 and 40 min were analyzed on Electrospray ionization mass spectrometer (ESI-MS) (Agilent Technologies Triple Quadrupole 6460-LC/MS-MS) in order to evaluate the fragmentation of the Rhodamine B molecule. The gas temperature was 300°C , and the dry gas flow was 5 L min^{-1} . The capillary voltage was 3500 eV and, the fragmentator with 3 eV. Samples were introduced at a flow rate of 0.7 mL min^{-1} . The mode of introduction of the samples was by direct insertion, without the presence of a chromatographic column. Nitrogen was used as nebulization and collision gas. The fragments of the selected precursor ions were analyzed by the ionic method, with collision energy of 10 eV.

Results and discussion

Characterization of materials

Fig. 1 shows the X-ray diffractograms of Zn_2SnO_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$. For the Zn_2SnO_4 sample, all the diffraction peaks can be perfectly indexed to cubic-spinel-structured Zn_2SnO_4 (JCPDS Card No. 74-2184). Even in the presence of 10 wt% of CoFe_2O_4 , no characteristic peak of CoFe_2O_4 was observed on the diffractogram of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$

composite. This indicates that the CoFe_2O_4 must be present as very small particles and highly-dispersed on the Zn_2SnO_4 , and therefore, not being detectable by XRD technique. However, the formation of CoFe_2O_4 on the composite was observed through the EDS analysis, as shown later in this work.

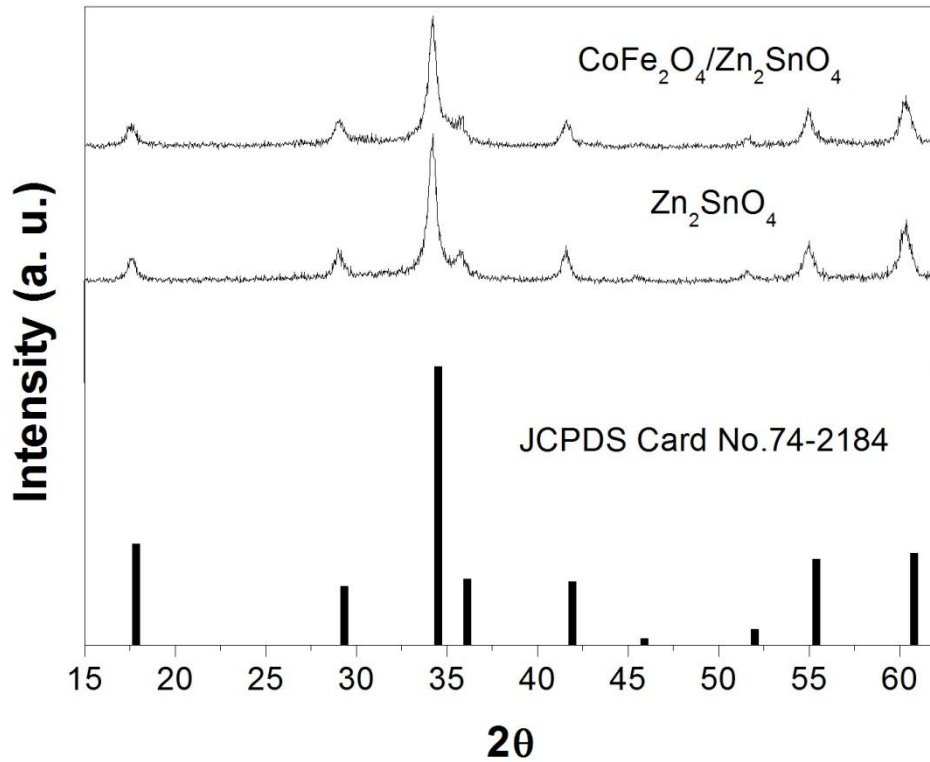


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Zn_2SnO_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ (Inset at figure: Bars represent the Zn_2SnO_4 reference according to JCPDS Card No.74-2184)

Fig. 2 shows the nitrogen adsorption-desorption isotherms (Fig. 2a) and pore-size distribution curves (Fig. 2b) of Zn_2SnO_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ samples. The nitrogen adsorption-desorption isotherms (Fig. 2a) of Zn_2SnO_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ samples can be categorized as type IV (according to the IUPAC classification), which indicates the predominance of mesoporous structure. The mesoporous structure was confirmed by analysis of pore size distribution (Fig. 2b), since the distribution is predominantly located on the mesoporous region ($2 \text{ nm} < \text{pore size} < 50 \text{ nm}$).

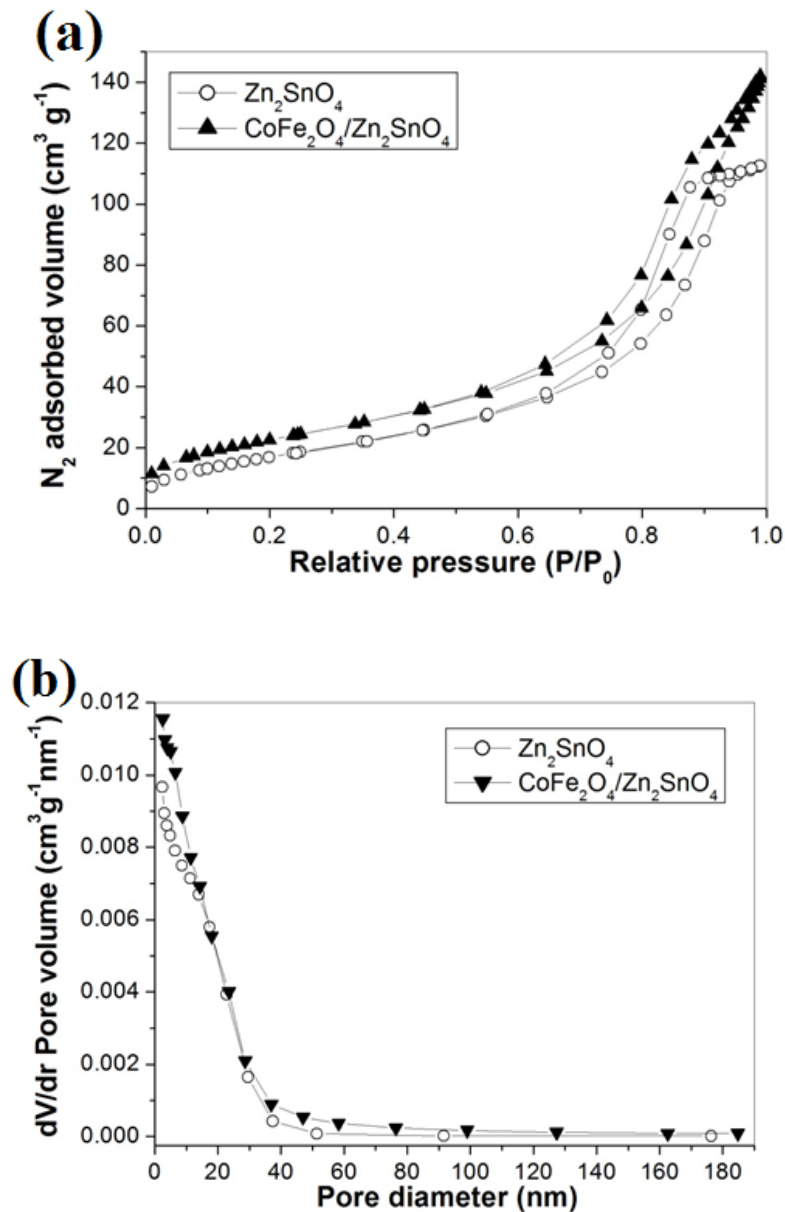


Fig. 2. N_2 adsorption-desorption isotherms (a), and pore-size distribution curve (b) of Zn_2SnO_4 and $CoFe_2O_4/Zn_2SnO_4$ samples

The pore properties of Zn_2SnO_4 and $CoFe_2O_4/Zn_2SnO_4$ samples are shown in Table 1. As can be observed through the Table 1, the $CoFe_2O_4/Zn_2SnO_4$ composite presented superior values of specific surface area, pore volume total and average pore diameter compared to Zn_2SnO_4 sample. This indicates that the $CoFe_2O_4$ sample may be formed by very small sized particles, resulting in superior values of pore properties for the $CoFe_2O_4/Zn_2SnO_4$ composite compared to Zn_2SnO_4 sample.

Table 1 Pore properties of Zn₂SnO₄ and CoFe₂O₄/Zn₂SnO₄ samples

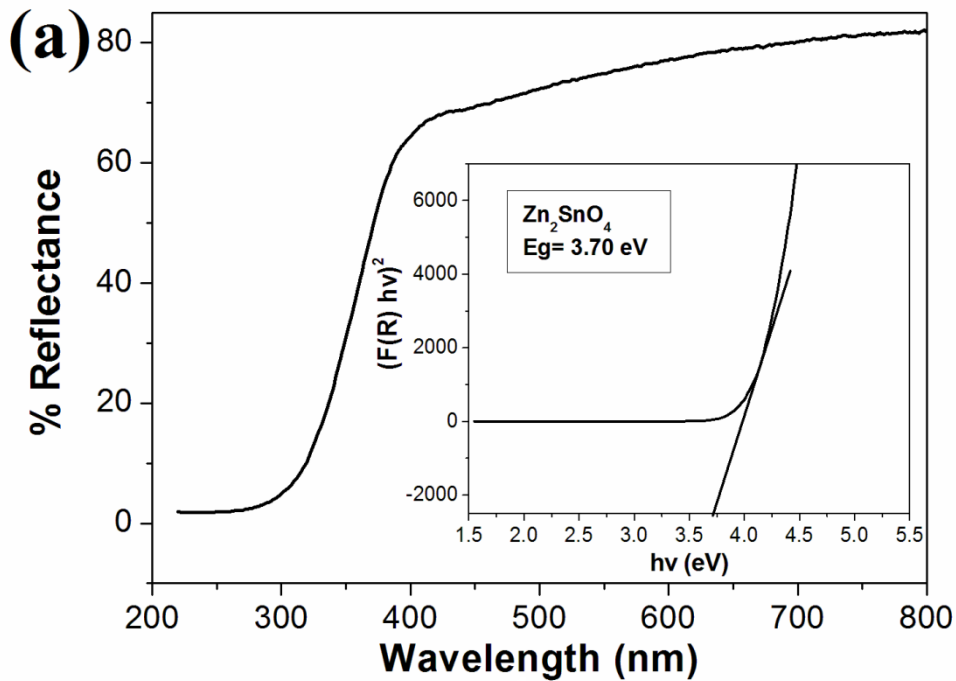
Sample	Surface area (m ² g ⁻¹)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Average pore diameter (nm)
Zn ₂ SnO ₄	65	0.173	7.10
CoFe ₂ O ₄ /Zn ₂ SnO ₄	84	0.216	10.70

Fig. 3 shows an image of CoFe₂O₄/Zn₂SnO₄ particles attracted by a magnet, demonstrating that this material has as an advantage the possibility to be easily recovered from the aqueous solution by a magnetic field for further reutilization. The magnetic property is due to the presence of CoFe₂O₄ on the composite, since it is well known that this material possesses magnetic characteristics (Senthil et al. 2018; Song et al. 2018).

**Fig. 3.** Photographic image of magnetic CoFe₂O₄/Zn₂SnO₄ material

Fig. 4 shows the UV-vis diffuse reflectance spectra and respective band-gap energies of Zn₂SnO₄ and CoFe₂O₄/Zn₂SnO₄. The diffuse reflectance spectrum of Zn₂SnO₄ (Fig. 4a) shows a sharp increase in the reflectance at 300 nm, while the CoFe₂O₄/Zn₂SnO₄ composite (Fig. 4b) shows a broader reflectance band. The band-gap energy values for both the samples

were obtained from the extrapolation of the linear portions in the graphics inserted in Fig. 4a and Fig. 4b. The band-gap value of Zn_2SnO_4 is 3.70 eV, which is according to the reported value in literature (Alpuche-Aviles and Wu 2009). For the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite, the band-gap value was altered to 2.83 eV, indicating that the CoFe_2O_4 incorporated on the Zn_2SnO_4 drastically reduces the band-gap value. This indicates that the impregnation of CoFe_2O_4 on the Zn_2SnO_4 enhances the light absorption capability, resulting in a possible higher catalytic activity when compared to the Zn_2SnO_4 alone. The decrease in the band-gap of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite may be associated to an increase in the degree of disorder in its structure when compared to the Zn_2SnO_4 alone (Evingür and Pekcan, 2018).



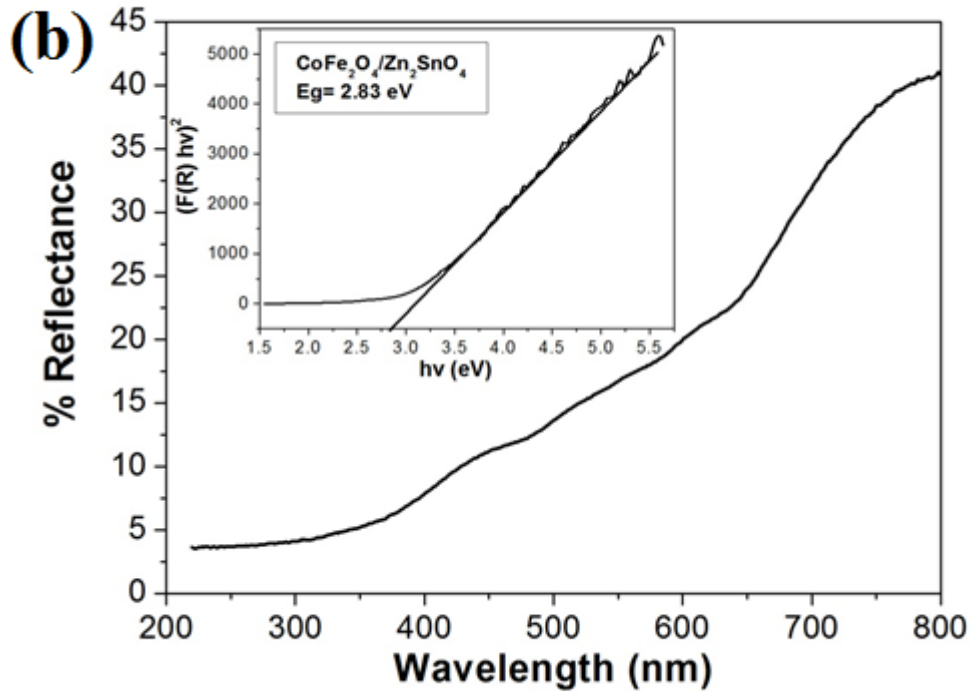


Fig. 4. UV-vis diffuse reflectance spectra and band-gap energy values of the (a) Zn_2SnO_4 and (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ samples.

SEM image, elements mapping and chemical composition from EDS analysis of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite are shown in Fig. 5. In Fig 5a, irregular-shaped particles with sizes well below $10\mu\text{m}$ can be observed. Fig. 5 (b and c) corresponds to the constituent elements of Zn_2SnO_4 phase, while the Fig. 5 (d and e) demonstrates the uniform distribution of constituent elements of CoFe_2O_4 phase on the surface of Zn_2SnO_4 . Through the EDS analysis of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite (Fig. 4f), atomic ratios of $\text{Zn}:\text{Sn} = 1.98:1$ and $\text{Co}:\text{Fe} = 1:2.03$ were found, which are close to the stoichiometric compositions in the formula Zn_2SnO_4 and CoFe_2O_4 , respectively. Therefore, these results evidence the formation of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite.

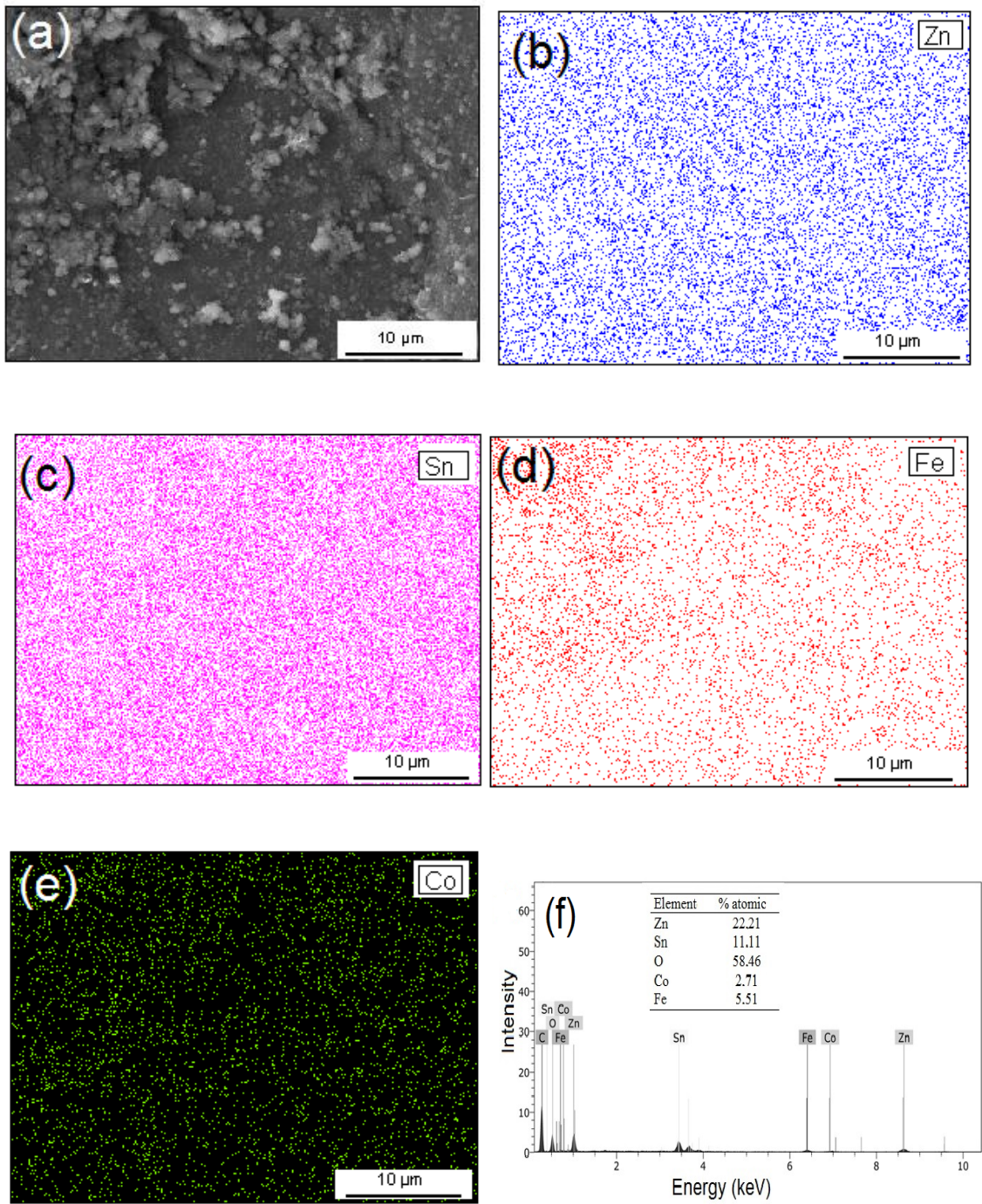


Fig. 5. (a) SEM image, (b, c, d, e) elements mapping, and (f) EDS analysis of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ material. (Magnification: 3,000 X)

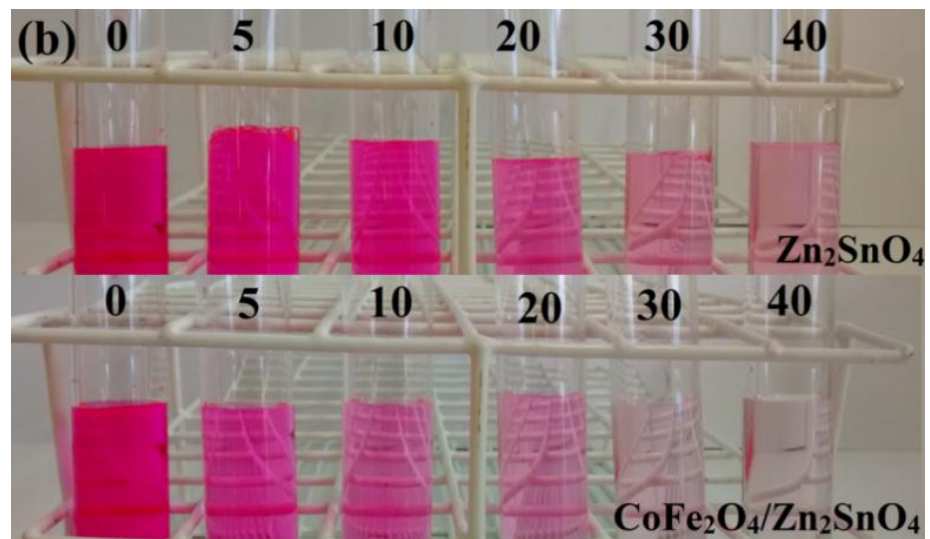
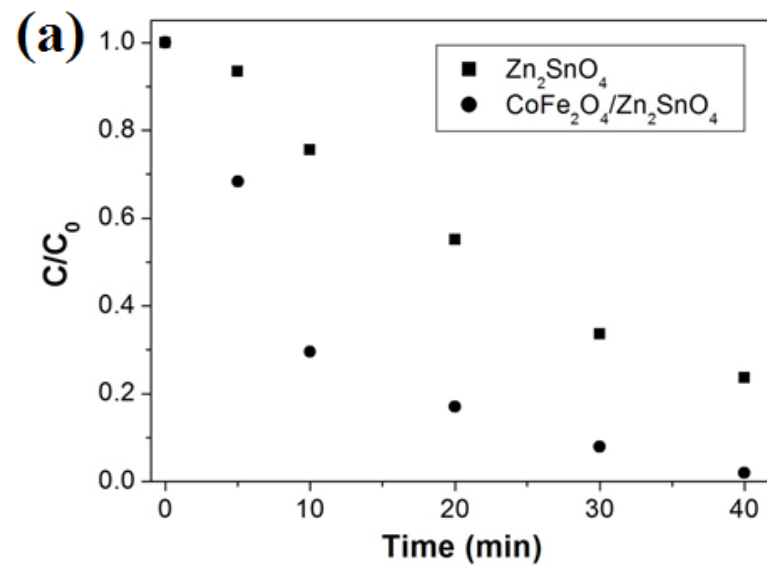
Photocatalytic assays

Fig. 6 shows the results of Rhodamine B dye degradation by the photocatalytic process using the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ and Zn_2SnO_4 materials. From Fig. 6a, it is possible to observe that the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ catalyst exhibited higher degrading efficiency compared to Zn_2SnO_4 . The $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ catalyst showed total dye degradation in 40 min of reaction time, while the Zn_2SnO_4 catalyst reaching 75% of dye degradation. The superior catalytic performance of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ catalyst can be attributed to a combination of their properties such as greater specific surface area and pore volume and size, as well as smaller band-gap value. Superior pore properties promote a contact greater between dye molecules and catalyst surface, leading to a better catalytic performance (Oliveira et al. 2016). In addition, a smaller band-gap value originated from the coupling between CoFe_2O_4 and Zn_2SnO_4 implies in favoring the separation of electron-hole pairs on the catalyst, avoiding their recombination and generating more oxidative radicals (HO^\bullet), leading to a high catalytic activity (Xiong et al. 2012). Fig. 6b shows the images of dye solutions after the photocatalytic experiments, where it is possible visually to observe the difference among colored solutions, evidencing the superior activity of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ catalyst for the degradation of Rhodamine B dye. The pseudo first-order kinetic rate constants for the Rhodamine B dye degradation using the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ and Zn_2SnO_4 catalysts were estimated by linear regression from the $\ln(C/C_0)$ versus time plots, as shown in Fig. 6c. Both the plots were obtained from the linearized kinetic equation (Eq. 1).

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_d t \quad (1)$$

where, k_d is the pseudo-first order rate constant, and it is determined from the slope of the linear plots of $\ln(C_0/C_t)$ versus t .

The reaction rate constants obtained were $93 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.99$) and $38 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.99$) for the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ and Zn_2SnO_4 catalysts, respectively. Therefore, the coupled $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ material promoted a highest catalytic activity, exhibited a reaction rate about 2.5 times faster than the Zn_2SnO_4 .



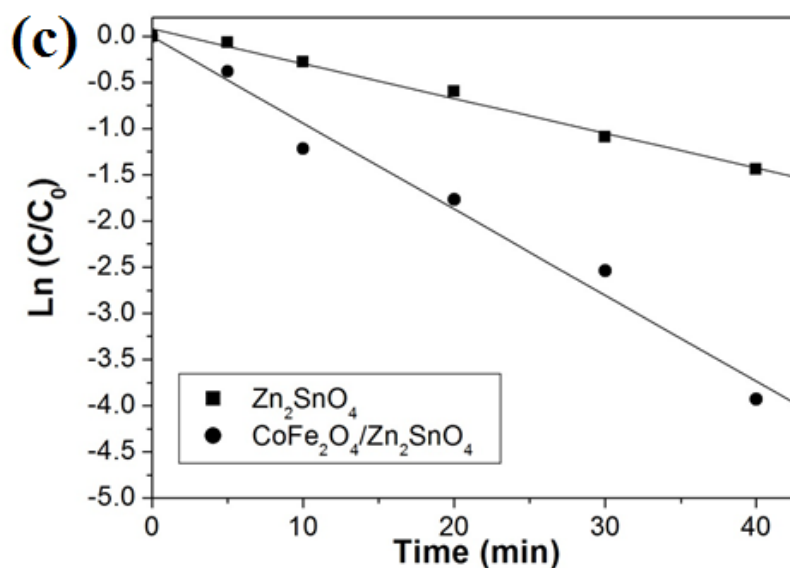


Fig. 6. (a) Degradation of the rhodamine B dye, (b) images of the dye solutions and (c) $\ln(C/C_0)$ versus reaction time for the Zn_2SnO_4 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ catalysts.

Figure 7 illustrates the mass spectrum of the Rhodamine B dye (Fig. 7a) and the possible fragments formed (Fig. 7b) from the photocatalysis process using the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite. The photocatalytic degradation leads to decolorization of the solution by decreasing the absorption bands, as shown in Fig. 7a. Five intermediates were identified by LC–MS–MS during the photocatalytic decomposition of Rhodamine B, as shown in Fig. 7b. The free radicals generated by the composite are capable of cleaving the dye molecule, resulting in a colorless solution. The methyl, ethyl, carboxyl and amino groups are the potential sites of active reaction in the Rhodamine B molecule. In the first route, free radicals generated by the composite attack the C=N bond and the hydroxyl of the carboxylic acid to form the fragment m/z 357. A second fragment may be formed by the cleavage of the methyl and aldehyde groups to form m/z 273, or the loss of an aromatic ring (m/z 225). Other possible fragments are formed by cleaving the side rings (m/z 159) and formation of ethanoic acid (m/z 90) by the rearrangement of carboxylic groups removed from the ring.

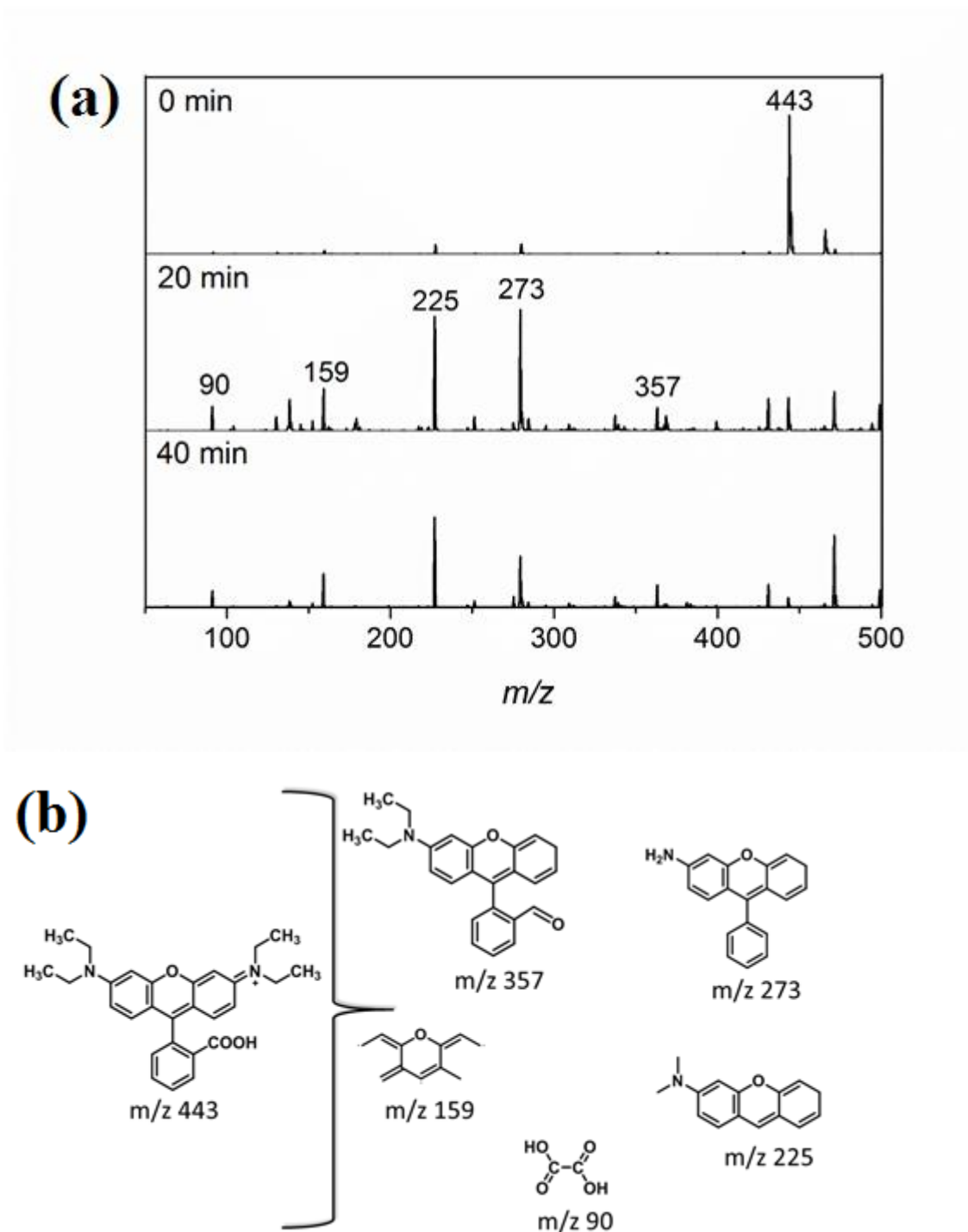


Fig. 7. (a) Mass spectrum of Rhodamine B dye (b) showing the possible fragments formed from the its degradation using the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ catalyst.

Conclusions

CoFe₂O₄/Zn₂SnO₄ composite was successfully prepared by a simple *two-step* process. This material was employed as a novel photocatalyst for the rhodamine B dye degradation from aqueous solution under UV irradiation. Intrinsic pore properties as well as smaller band-gap value were primordial characteristics for a highest catalytic activity of CoFe₂O₄/Zn₂SnO₄ composite compared to Zn₂SnO₄. In addition, the CoFe₂O₄/Zn₂SnO₄ composite shows magnetic characteristics, and could be separated easily from the reaction solution by a magnetic field for later reuse. Therefore, the CoFe₂O₄/Zn₂SnO₄ catalyst shows attractive characteristics for the potential application aiming the treatment of effluents liquids containing the rhodamine B pollutant.

References

- Alpuche-Aviles A, Wu Y (2009) Photoelectrochemical study of the band structure of Zn₂SnO₄ prepared by the hydrothermal method. *J. Am. Chem. Soc.* 131:3216–3224
- Alshehri M, Al-Marzouki F, Alshehrie A, Hafez M (2018) Synthesis, characterization and band alignment characteristics of NiO/SnO₂ bulk heterojunction nanoarchitecture for promising photocatalysis applications. *J. Alloys Compd* 757:161–168
- Choi S-H, Hwang D, Kim D-Y, Kervella Y, Maldivi P, Jang S-Y, Demadrille R, Kim I-D (2013) Amorphous zinc stannate (Zn₂SnO₄) nanofibers networks as photoelectrodes for organic dye-sensitized solar cells. *Adv Funct Mater* 23:3146–3155
- Das PP, Roy A, Tathavadekar M P, Devi S (2017) Photovoltaic and photocatalytic performance of electrospun Zn₂SnO₄ hollow fibers. *Appl Catal B: Environ* 203:692–703
- Evingür G A, Pekcan Ö (2018) Optical energy band gap of PAAM-GO composites. *Compos Struct* 183:212–215
- Foletto E L, Simões J, Mazutti M, Jahn S, Muller E, Pereira L, Flores E (2013) Application of Zn₂SnO₄ photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight. *Ceram Int* 39:4569–4574
- Foletto E L, Battiston S, Collazzo G C, Bassaco M M, Mazutti M A (2012) Degradation of leather dye using CeO₂-SnO₂ nanocomposite as photocatalyst under sunlight. *Water Air Soil Pollut* 223:5773–5779

- Habibi M H, Mardani M (2017) Synthesis and characterization of bi-component ZnSnO₃/Zn₂SnO₄ (perovskite/spinel) nano-composites for photocatalytic degradation of Intracron Blue: Structural, opto-electronic and morphology study. *J Mol Liq* 238:397–401
- Hedayat H, Reddy P S P, Manasa M V, Devi G S, Rao J V R, Rao G N (2017) Nanostructure evolution of zinc stannate: A suitable material for liquefied petroleum gas detection. *J. Alloys Compd* 704:413–419
- Hua X, Hao H, Guo W, Jin S, Li H, Hou H, Zhang G, Yan S, Gao W, Liu G (2017) Hydrothermal synthesis, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activity of Co-doped Zn₂SnO₄ nanoparticles. *Chem Physics* 490:38–46
- Jeronsia J E, Joseph L A, Jaculine M M, Vinosha, P A, Dasa S J (2016) Hydrothermal synthesis of zinc stannate nanoparticles for antibacterial applications. *J Taibah Univ Sci* 10:601–606
- Jia T, Fu F, Long F, Min Z, Zhao J, Chen J, Li J (2016) Synthesis, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activity of Zn₂SnO₄/C nanocomposites with truncated octahedron morphology. *Ceram Int* 42:13893–13899
- Junploy P, Phuruangrat A, Plubphon N, Thongtem S, Thongtem T (2017) Photocatalytic degradation of methylene blue by Zn₂SnO₄-SnO₂ system under UV visible radiation. *Mater Sci Semicond Process* 66:56–61
- Li H, Jin Z, Sun H, Sun L, Li Q, Zhao X, Jia C J, Fan W (2014) Facile fabrication of p-BiOI/n-Zn₂SnO₄ heterostructures with highly enhanced visible light photocatalytic performances. *Mater Res Bull* 55:196–204
- Nakata K, Fujishima A (2012) TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J Photochem Photobiol C: Photochem Reviews* 13:169–189
- Nobbs J H (1985) Kubelka-Munk theory and the prediction of reflectance, *Rev Prog Color Relat Top* 15:66–75
- Oliveira J S, Mazutti M A, Urquieta-Gonzalez E A, Foletto E L, Jahn S L (2016) Preparation of mesoporous Fe₂O₃-supported ZSM-5 zeolites by carbon-templating and their evaluation as photo-Fenton catalysts to degrade organic pollutant. *Mater Res* 19:1399–1406
- Raja V R, Rosaline D R, Suganthi A, Rajarajan M (2018) Facile sonochemical synthesis of Zn₂SnO₄-V₂O₅ nanocomposite as an effective photocatalyst for degradation of Eosin Yellow. *Ultrason Sonochem* 44:310–318

- Senthil V P, Gajendiran J, Rao R G S, Raj S G, Shanmugavel T, Kumar G R (2018) Tailoring the phase, microstructure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite. *Mater Today: Proceed* 56:234–6237
- Song N, Gu S, Wu Q, Li C, Zhou J, Zhang P, Wang W, Yue M (2018) Facile synthesis and high-frequency performance of CoFe_2O_4 nanocubes with different size. *J Magn Mater* 451:793–798
- Wang J, Li H, Meng S, Zhang L, Fu X, Chen S (2017) One-pot hydrothermal synthesis of highly efficient $\text{SnO}_x/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ composite photocatalyst for the degradation of methyl orange and gaseous benzene. *Appl Catal B: Environ* 200:19-30
- Xiong P, Fu Y, Wang L, Wang X (2012) Multi-walled carbon nanotubes supported nickel ferrite: A magnetically recyclable photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenols. *Chem Eng J* 195–196:149–157
- Zhao Q, Deng X, Ding M, Huang J, Ju D, Xu X (2016) Synthesis of hollow cubic Zn_2SnO_4 sub-microstructures with enhanced photocatalytic performance. *J Alloys Compd* 671:328–333

CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO GERAL

4.1 DISCUSSÃO

O presente trabalho envolveu a produção de três artigos que teve como proposta o desenvolvimento de catalisadores sólidos com elevada atividade catalítica para decomposição de compostos orgânicos através das reações de ozonização, foto-Fenton e fotocatalise.

No primeiro artigo, a ferrita de cobalto foi sintetizada via rota solvotérmica para aplicação como catalisador na reação de ozonização na descoloração de melanoidina a partir de solução aquosa. A proposta desse artigo foi avaliar as propriedades catalíticas da ferrita e verificar o quanto sua presença melhoraria o processo de descoloração do pigmento melanoidina em comparação a ozonização sem a presença de ferrita. Foi demonstrado nesse trabalho que esse material possui satisfatórias propriedades para potencial aplicação no sistema de ozonização. Sua utilização promoveu a formação da espécie radicalar $\cdot\text{OH}$ no meio reacional, contribuindo assim para a maior efetividade da descoloração da melanoidina quando comparada com a ozonização homogênea.

Na sequência do trabalho, o segundo artigo objetivou a utilização de suportes a fim potencializar a efetividade catalítica da ferrita de cobalto. Dessa forma, a ferrita foi sintetizada e suportada sobre duas diferentes matrizes tais como MgAl_2O_4 e ZSM-5. Essas amostras foram aplicadas em reações de foto-Fenton, devido a presença de ferro na ferrita de cobalto, o qual constitui a única fase ativa desses materiais. Nos resultados desse artigo, foi demonstrado que ocorreu uma boa dispersão das partículas da ferrita sobre a superfície dos suportes, ocasionando um aumento da efetividade catalítica da ferrita quando suportada em comparação com a ferrita sozinha.

No último artigo, a investigação foi voltada para obtenção de materiais acoplados que promoveram a obtenção de um catalisador com duas fases ativas. Nesse trabalho foi realizado a síntese do composto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ para aplicação em reações de fotocatalise. Nesse trabalho, a principal função da utilização da ferrita de cobalto no compósito foi a de diminuir a energia de *band gap* do catalisador. Os resultados apontaram que a utilização da ferrita acoplada ao estannato de zinco, além de melhorar as propriedades físicas como área de superfície e volume de poros do compósito, proporcionou a obtenção de um menor valor da energia *band gap*, o que implicou em favorecer a separação de pares de elétrons-vacâncias no catalisador, evitando a sua recombinação e, assim, proporcionando um maior potencial de oxidação do poluente comparado ao Zn_2SnO_4 sozinho.

4.2 CONCLUSÃO GERAL

As principais conclusões obtidas no desenvolvimento deste trabalho estão descritas a seguir.

O preparo da ferrita de cobalto foi realizada com sucesso pelo método solvotérmico. O material apresentou uma estrutura predominantemente mesoporosa e uma alta área de superfície específica. O processo de ozonização catalítica com CoFe_2O_4 apresentou maior eficiência de descoloração da melanoidina comparado ao processo de O_3 homogêneo, provando ser um processo promissor para a aplicação no tratamento águas residuárias contendo melanoidina.

A preparação de ferrita de cobalto suportada em aluminato de magnésio (MgAl_2O_4) e zeólita (ZSM-5) e estanato de zinco (Zn_2SnO_4) foi realizada com sucesso, proporcionando a obtenção dos sistemas catalíticos magnéticos $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$. Os sistemas apresentaram propriedades físicas intrínsecas que culminaram em resultados relevantes para a efetiva degradação dos corantes, sendo o amaranço na reação foto-Fenton ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$) e a rodamina B na reação de Fotocatálise ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$). Portanto, os catalisadores suportados/combinados apresentam características atrativas com elevado potencial para aplicação no tratamento de efluentes líquidos contendo os poluentes orgânicos amaranço e rodamina B.