

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

**PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FERRITA DE
NÍQUEL/NANOTUBOS DE CARBONO POR MICRO-
ONDAS PARA USO NA REAÇÃO DE FOTO-FENTON**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Caroline Rigo

**Santa Maria, RS, Brasil
2015**

PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FERRITA DE NÍQUEL/NANOTUBOS DE CARBONO POR MICRO-ONDAS PARA USO NA REAÇÃO DE FOTO-FENTON

Caroline Rigo

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

**Santa Maria, RS, Brasil
2015**

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação
de Mestrado

**PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FERRITA DE
NÍQUEL/NANOTUBOS DE CARBONO POR MICRO-ONDAS PARA
USO NA REAÇÃO DE FOTO-FENTON**

**ELABORADA POR
Caroline Rigo**

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos

Comissão examinadora

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

Prof. Gabriela Carvalho Collazzo, Dr. (UFSM)

Prof. Neftalí Lenin Villarreal Carreño, Dr.(UFPel)

Santa Maria, 21 de agosto de 2015.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e pelas oportunidades recebidas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo incentivo financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Santa Maria e a todos os seus professores e servidores, que contribuíram para a minha formação. Em especial ao meu orientador, o Prof. Dr. Edson Luiz Foletto. Muito obrigada pelos ensinamentos, paciência, disponibilidade e compreensão.

Ao professor André Gündel e à professora Márcia Lucchese, pelas análises realizadas na Unipampa.

Aos meus familiares, especialmente à minha mãe Suzi e à tia Cici, pela confiança que sempre depositaram em mim e pelo apoio para eu seguir em busca dos meus objetivos.

Ao meu namorado Guilherme, que esteve junto comigo em todos os momentos desta etapa. Gui, obrigada pelo carinho, pela amizade, pelas maratonas de seriados, por aguentar meu mau-humor, minhas reclamações... Você foi meu suporte, sem você não teria conseguido.

Aos novos amigos conquistados no mestrado. Eric, Denise e Simara, muito obrigada por tornar meus dias mais alegres.

Aos velhos amigos, por toda a amizade e por se fazerem sempre presentes, mesmo que distantes geograficamente. Em especial à remanescente Gaby, por dividir comigo horas de conversa e estudo, crises existenciais e brigadeiros.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Universidade Federal de Santa Maria

PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FERRITA DE NÍQUEL/NANOTUBOS DE CARBONO POR MICRO-ONDAS PARA USO NA REAÇÃO DE FOTO-FENTON

AUTORA: CAROLINE RIGO
ORIENTADOR: EDSON LUIZ FOLETTO
Santa Maria, 21 de agosto de 2015.

Neste trabalho foi realizada a síntese do compósito de ferrita de níquel/nanotubos de carbono por duas rotas distintas: método solvotérmico convencional e método solvotérmico assistido por micro-ondas. A influência da rota de síntese sobre as propriedades físicas do material foi investigada. Além disso, ferrita de níquel sem presença de nanotubos de carbono foi sintetizada pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), área superficial e medições de adsorção-dessorção pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET), análise térmica diferencial (TGA/DTG) e espectroscopia RAMAN. Os materiais produzidos foram utilizados como catalisadores em reações de foto-Fenton heterogêneo, visando à degradação de um corante orgânico (Vermelho Ácido 27) sob a irradiação de luz visível. Os ensaios foram realizados de modo a se analisar diferentes variáveis do processo, citando-se pH, concentração de corante, massa de catalisador e alíquota de peróxido de hidrogênio. As constantes de velocidade das reações foram determinadas apenas para o material obtido pela rota assistida por micro-ondas, visto que os dois compósitos apresentam propriedades físicas idênticas e, portanto optou-se por este compósito, uma vez que a síntese é realizada em menos tempo (30 minutos contra 20 horas do método convencional). Os ensaios de reação de foto-Fenton apontam que esse compósito tem desempenho efetivo para a degradação de poluente orgânico em solução, com remoção total de cor em 60 min de reação para o corante Vermelho Ácido 27, em concentração de 50 mg.L⁻¹.

Palavras-chave: ferrita de níquel, nanotubos, compósito, síntese, micro-ondas, foto-Fenton

ABSTRACT

Master Dissertation
Graduate Program in Process Engineering
Universidade Federal de Santa Maria

PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FERRITA DE NÍQUEL/NANOTUBOS DE CARBONO POR MICRO-ONDAS PARA USO NA REAÇÃO DE FOTO-FENTON

AUTHOR: CAROLINE RIGO
ADVISOR: EDSON LUIZ FOLETTO
Santa Maria, August 21, 2015.

In this study, the synthesis of the nickel ferrite composite/carbon nanotubes was accomplished through two different routes: conventional solvothermal method and solvothermal method assisted by microwave. The influence of the synthesis route into material's physical properties was investigated. Furthermore, the nickel ferrite, without carbon nanotubes presence, was synthesized by the solvothermal method assisted by microwave. The obtained materials were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), surface area and adsorption-desorption measurements by the Brunauer-Emmett-Teller method (BET), Differential Thermal Analysis (TGA) and Raman spectroscopy. The materials produced were used as photo-Fenton catalysts for heterogeneous reactions, aiming the degradation of an organic dye (Acid Red 27) under the irradiation of visible light. The assays were performed in order to analyze the different process variables, citing pH, dye concentration, the mass of the catalyst and the hydrogen peroxide aliquot. The reactions rates constants were determined only for the material obtained through the route assisted by microwave, since the two composites present similar physical properties, and therefore we chose this composite, once the synthesis is performed in less time (30 minutes versus 20 hours the conventional method). The photo-Fenton reaction assays indicate that this composite has effective performance into degradation of organic pollutants in solution, with total color removal in 60 minutes of reaction for Acid Red dye concentration of 50 mg.L^{-1} .

Keywords: nickel ferrite, nanotubes, composite, synthesis, microwave, photo-Fenton

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Arranjo estrutural dos NTCs.....	21
Figura 2 – Fórmula estrutural do corante Vermelho Ácido 27.....	24
Figura 3 – Fluxograma da síntese do material por rota solvotérmica convencional.....	27
Figura 4 – Fluxograma da síntese do material por rota solvotérmica assistida por micro-ondas.....	27
Figura 5 – Estrutura utilizada nos ensaios de foto-Fenton.....	31
Figura 6 – Curva de calibração para o corante Vermelho Ácido 27.....	32
Figura 7 – Difratoograma de raios-X dos materiais: MWNT(a), NiFe ₂ O ₄ (b), compósito NiFe ₂ O ₄ /MWNT(c) e compósito NiFe ₂ O ₄ /MWNT (MW)(d).....	36
Figura 8 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	37
Figura 9 – Distribuição de tamanho de poro das amostras.....	38
Figura 10 – Espectro FTIR para compósitos sintetizados em micro-ondas (a) e por rota convencional (b), ferrita de níquel (c) e nanotubos de carbono (d).....	40
Figura 11 – Espectros Raman dos MWNT (a), ferrita de níquel (b), NiFe ₂ O ₄ /MWNT (MW) (c), NiFe ₂ O ₄ /MWNT (d).....	41
Figura 12 – Termograma dos compósitos NiFe ₂ O ₄ /MWNT (a) e NiFe ₂ O ₄ /MWNT – MW (b).....	42
Figura 13 – Termograma da NiFe ₂ O ₄ (c) e dos nanotubos de carbono (d).....	43
Figura 14 – Influência do pH na reação de foto-Fenton para degradação do corante Vermelho Ácido 27 em função do tempo de irradiação.....	44
Figura 15 – Cinética da degradação do corante Vermelho Ácido 27 para diferentes concentrações iniciais de corante.....	45
Figura 16 – Cinética da degradação do corante Vermelho Ácido 27 para diferentes alíquotas de peróxido de hidrogênio.....	46
Figura 17 – Cinética da degradação do corante Vermelho Ácido 27 para diferentes concentrações de catalisador.....	47

Figura 18 – Cinética comparativa da degradação do corante para os catalisadores NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ (MW).....	48
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de corantes disponíveis e suas aplicações.....	15
Tabela 2 – Sistema de processos oxidativos avançados.....	17
Tabela 3 – Sistemas de POAs para contaminantes diversos.....	18
Tabela 4 – Reagentes utilizados no procedimento de síntese.....	23
Tabela 5 – Especificações do corante Vermelho Ácido 27.....	24
Tabela 6 – Condições de síntese do compósito de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ (MW).....	27
Tabela 7 – Condições experimentais para ensaios de reação de foto-Fenton.....	33
Tabela 8 – Área superficial e volume total de poros.....	38

SUMÁRIO

Sumário

RESUMO	5
ABSTRACT.....	6
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	7
LISTA DE TABELAS.....	8
SUMÁRIO	9
CAPÍTULO 1.....	11
1.1 Introdução	11
1.2 Estrutura da dissertação	12
1.3 Objetivos	13
1.3.1 Objetivo Geral.....	13
1.3.2 Objetivos Específicos	13
CAPÍTULO 2.....	14
REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1 Uso de corantes na indústria.....	14
2.2 Processos oxidativos avançados (POAs).....	16
2.2.1 Reações de Fenton e foto-Fenton	19
2.3 Nanotubos de carbono (NTCs)	20
2.4 Ferrita de níquel	22
CAPÍTULO 3.....	23
MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Materiais.....	23
3.1.1. Preparação do compósito de NiFe ₂ O ₄ /MWNT	23
3.1.2 Solução de corante	24
3.2 Metodologia de preparo dos materiais	25
3.2.1 Síntese por rota solvotérmica convencional	25

3.2.2 Síntese do compósito por rota solvotérmica assistida por micro-ondas	26
3.2.2 Síntese da ferrita de níquel.....	28
3.2.3 Preparo das soluções de corante	28
3.3 Caracterização da NiFe ₂ O ₄ e dos compósito de NiFe ₂ O ₄ /MWNT	29
3.3.1 Difração de Raios-X.....	29
3.3.2 Análise de área superficial e porosidade	29
3.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	30
3.3.4 Espectroscopia Raman.....	30
3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).....	30
3.4 Metodologia dos ensaios de reação de foto-Fenton heterogêneo	31
CAPÍTULO 4.....	35
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
4.1 Caracterizações	35
4.1.1 Difração de raios-X	35
4.1.2 Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	36
4.1.3 Espetroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	39
4.1.4 Espectroscopia Raman.....	40
4.1.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	41
4.2 Atividade catalítica	43
4.2.1 Influência do pH.....	43
4.2.2 Influência da concentração de corante	44
4.2.3 Influência da alíquota de peróxido de hidrogênio	46
4.2.4 Influência da concentração de catalisador.....	47
4.2.5 Ensaio comparativo entre NiFe ₂ O ₄ e o compósito de NiFe ₂ O ₄ /MWNT (MW)	48
CAPÍTULO 5.....	50
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	50

5.1 Considerações finais	50
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

Um dos maiores problemas da sociedade atual é a poluição ambiental. A atividade industrial é uma das principais causadoras deste problema, pois gera grandes quantidades de águas residuárias, que retornam à natureza, muitas vezes sem o tratamento adequado. Mas a população mundial vem em uma crescente conscientização ambiental e busca o controle e redução das taxas de emissão de poluentes. E as indústrias necessitam de uma adequação a essa nova realidade, quer seja pela consciência ambiental, quer seja para obedecer à legislação que está cada vez mais exigente.

Para o atendimento dessa necessidade, novos processos de tratamento de efluentes estão sendo desenvolvidos, processos que garantam baixos níveis de contaminantes. No meio destes, estão os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs). Entre eles está o processo de Fenton, que visa à degradação catalítica de poluentes orgânicos.

Outro assunto de grande relevância atualmente é a nanotecnologia, sendo responsável por grandes avanços na área de materiais. Os nanomateriais constituem um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em praticamente todos os países industrializados do mundo, devido ao grande número de aplicações que esses materiais oferecem. Entre os nanomateriais que já podem ser encontrados como componentes ativos em uma série de produtos atualmente no mercado, estão os nanotubos de carbono.

Os nanotubos de carbono encontram-se entre os materiais mais fortes e resistentes já produzidos. Além disso, possuem propriedades estruturais, eletrônicas e químicas únicas, o que faz deste um material viável para inúmeras aplicações, como exemplo: nanofluidos, tecidos artificiais humanos, imobilização de enzimas e nanocircuitos. Por ser um semicondutor e apresentar área superficial elevada, os nanotubos de carbono, como outros compostos de carbono, também podem ser

utilizados como adsorventes e fotocatalisadores em processos para tratamento de efluentes industriais.

As ferritas também se destacam entre os nanomateriais. Em virtude de sua estrutura do tipo espinélio, as ferritas possuem estabilidade termodinâmica, atividade eletrocatalítica e resistência à corrosão. Sua atividade fotocatalítica para a degradação de poluentes orgânicos vem sendo muito explorada no meio científico.

Neste trabalho, foi proposta a combinação destes dois materiais, nanotubos de carbono (MWNT) e ferrita de níquel (NiFe_2O_4), visando à formação de um compósito com alta atividade catalítica para ser utilizado em aplicações ambientais e catalíticas, elevando o desempenho de fotodegradação dos poluentes, contribuindo para a preservação ambiental.

1.2 Estrutura da dissertação

A presente dissertação apresenta-se dividida em cinco capítulos.

O primeiro capítulo expõe o tema a ser abordado na dissertação, os objetivos gerais e específicos do trabalho e sua estruturação.

No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o problema ambiental do uso de corantes na indústria, os processos oxidativos avançados existentes e dá ênfase ao processo de reação de foto-Fenton heterogêneo. O terceiro capítulo apresenta a metodologia dos procedimentos experimentais realizados.

A apresentação e a discussão dos resultados obtidos são trazidas no quarto capítulo.

E por fim, no quinto capítulo, as considerações finais do trabalho e a proposição de ideias e sugestões para trabalhos futuros.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é preparar e caracterizar compósitos de ferrita de níquel / nanotubos de carbono ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$), assim como investigar seu desempenho como catalisador na degradação de poluentes orgânicos.

1.3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Preparar o compósito de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ pelo método solvotérmico convencional;
- Preparar o compósito de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas;
- Sintetizar partículas de NiFe_2O_4 puro pelo método assistido por micro-ondas;
- Caracterizar os materiais através da difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), área superficial (BET), análise termogravimétrica (TGA/DTG) e espectroscopia RAMAN.
- Utilizar o material obtido por micro-onas em ensaios de reação de foto-Fenton, avaliando as diferentes variáveis do processo.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica abrangendo o uso de corantes na indústria, processos oxidativos avançados e métodos de síntese de nanotubos de carbono e ferrita de níquel.

2.1 Uso de corantes na indústria

Poluição é o termo usado para a degradação do meio ambiente, causada pelas atividades humanas (AZEVEDO, 1999). Segundo Pereira (2004), o ambiente pode ser afetado por atividades domésticas, comerciais ou industriais. Cada uma dessas atividades implica em um impacto diferente ao meio

Conforme Santos (2011), a indústria e seus condutores sempre trataram a questão dos resíduos e da poluição como uma consequência inevitável do desenvolvimento econômico. Esse tratamento se dá em decorrência do modelo de desenvolvimento adotado desde a época da revolução industrial, onde se considera o desenvolvimento como sinônimo de sujar, consumir sem limites os recursos naturais e deteriorar o ambiente.

No Brasil, nas últimas décadas, o crescimento demográfico e o aumento da produtividade industrial fizeram com que uma parcela significativa dos resíduos gerados por diversas fontes poluidoras, principalmente os originados pelas indústrias e veículos automotores, fosse liberada no ambiente sem o tratamento adequado.

Efluentes gerados em plantas industriais, como indústrias têxteis, de alimentos, tintas, abatedouros e curtumes, frequentemente contêm elevados teores de compostos orgânicos, entre eles os corantes.

Segundo Giordano (2004), o lançamento de efluentes industriais com cores pode alterar características dos corpos hídricos e pode representar a introdução de

compostos tóxicos, orgânicos ou inorgânicos. Essa alteração na coloração dos rios é um indicador de poluição, servindo de alerta para os órgãos fiscalizadores. O descarte desses efluentes causa além de problemas estéticos, a obstrução na penetração da luz, afetando a vida aquática e a cadeia alimentar (PANDEY et al.,2007).

Existe uma imensa variedade de corantes comercialmente disponíveis e utilizados nas atividades industriais, como pode ser observado na tabela 1. Estima-se que mais de 700000 toneladas de corantes e pigmentos sejam produzidos por ano, o que geralmente ocasiona a geração de efluentes coloridos, tóxicos e resistentes aos tratamentos químicos, físicos e biológicos convencionais, devido à complexidade de sua estrutura (REZENDE, 2012).

Devido a essa dificuldade em se obter os níveis de descontaminação desejados com processos convencionais de tratamento de efluentes, novos processos estão sendo desenvolvidos para que se consiga atingir a completa mineralização destes compostos. Entre esses novos processos, estão os Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Tabela 1 – Tipos de corantes disponíveis e suas aplicações.

Corantes	Aplicações
À cuba sulfurados	Fibras naturais e artificiais
À tina	Fibras naturais
Ácidos	Alimentos, couro, fibras naturais e sintéticas, lã e papel
Ao enxofre	Fibras naturais
Azóicos	Fibras naturais e sintéticas
Básicos	Couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel
Diretos	Couro, fibras sintéticas, madeira e papel
Dispersos	Fibras artificiais e sintéticas
Mordentes	Alumínio anodizado, lã, fibras naturais e sintéticas
Reativos	Couro, fibras naturais e artificiais e papel

Solventes	Ceras, cosméticos, gasolina, madeira, plásticos, solventes orgânicos, tintas de escrever e vernizes
Pigmentos Orgânicos	Tintas gráficas, tintas e vernizes, estamparia têxtil, plástico
Pigmentos Inorgânicos	Tintas gráficas, tintas e vernizes, estamparia têxtil, plástico

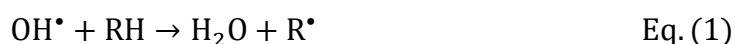
Fonte: Adaptado de Machado (2011).

2.2 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os POAs são processos através dos quais consegue-se oxidar grande variedade de compostos orgânicos complexos, transformando-os em produtos de mais fácil degradação para os meios convencionais de tratamento de efluentes. Segundo Ferreira (2008), a associação de POAs com processos convencionais podem resultar em economia e eficiência no tratamento de efluentes, sendo muitas vezes a única solução economicamente viável.

O princípio dos POAs é baseado na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um agente altamente oxidante. Devido a sua alta reatividade ($E^{\circ} = 2,8\text{V}$), radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de compostos, promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como CO_2 e água. Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem radiação ultravioleta. (JARDIM, 1997).

Entre os POAs existentes podemos citar a fotocatalise heterogênea, a utilização de ozônio e os processos Fenton e foto-Fenton. O mecanismo reacional geral é descrito por



Onde R é um composto orgânico genérico.

Os POAs se dividem em sistemas homogêneos e heterogêneos, com geração de radicais com ou sem irradiação (UV ou Vis) e com ou sem uso de ultrassom (US) conforme pode ser visto na tabela 2.

Em sistemas homogêneos não há a presença de catalisadores no estado sólido, enquanto nos heterogêneos há a presença de catalisadores semi-condutores dispersos em solução, que aumentam a velocidade da reação. Sistemas heterogêneos têm a vantagem da não geração de lodo, que é um grande problema nas estações de tratamento de efluentes.

Tabela 2 – Sistema de processos oxidativos avançados.

Sistemas homogêneos	Com Irradiação
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	Sem irradiação
	O ₃ / H ₂ O ₂
	O ₃ / OH ⁻
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	
Sistemas heterogêneos	Com irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ / Vis (foto-Fenton)
	Sem irradiação
Eletron-fenton	

Fonte: Adaptado de Huang et al., 1993.

Na tabela 3, são apresentados alguns sistemas estudados para vários tipos de contaminantes.

Tabela 3 – Sistemas de POAs para contaminantes diversos

Efluentes / compostos	Tratamento com POA	Referência
EDTA	Fenton	Pirkanniem et al. (2007)
Água de produção de petróleo	Fotocatálise heterogênea /H ₂ O ₂	Bessa et al. (2001)
Benzeno, tolueno e xileno (BTX) e efluente contaminado com gasolina	TiO ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV, foto-Fenton	Tiburtius et al. (2005)
Chorume	H ₂ O ₂ /UV, Fenton e foto-Fenton	Pacheco e Peralta-Zamora (2004)
Clorofenóis	H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /UV e foto-Fenton	Benitez et al. (2000)
Corantes azo	UV/TiO ₂ , O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /UV/TiO ₂ , Fenton e H ₂ O ₂ /UV	Hsing et al. (2007) Lima (1998) Araujo et al. (2007)
Efluente farmacêutico	Fenton	Martinez et al. (2003)
Efluente papelero	Fenton e foto-Fenton	Torradez et al. (2003)
Efluente têxtil	O ₃ , H ₂ O ₂ /UV and TiO ₂ /UV	Alaton et al. (2002)
Éter Metil terc-butil (MTBE)	H ₂ O ₂ /UV	Cater et al. (2000)
Fenóis	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /UV/H ₂ O ₂ , Fenton e TiO ₂ /UV	Esplugas et al. (2002) Cruz, 2000
Herbicidas	O ₃ /H ₂ O ₂	Chen et al. (2007)
Nitrofenóis	H ₂ O ₂ /UV	Goi e Trapido (2002)
Pesticidas	H ₂ O ₂ /UV, H ₂ O ₂ /UV-solar, Fenton e foto-Fenton solar	Momani et al. (2007)

Fonte: Araújo (2008)

2.2.1 Reações de Fenton e foto-Fenton

A reação de Fenton tem sido muito estudada pela comunidade científica, pois ela é muito eficiente na degradação de inúmeros compostos. Entre estes compostos, estão os corantes. Verifica-se diversos trabalhos na literatura onde se utiliza este processo para tratamento de efluentes das indústrias têxtil, coureira, alimentícia e de papel e celulose (ARAÚJO, 2008).

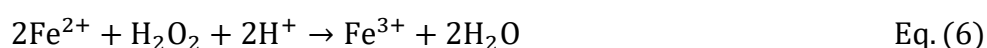
A reação de Fenton é aquela onde ocorre a geração de radicais hidroxila por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catalisada por Fe^{2+} em meio ácido:



Se o pH do meio estiver básico ou neutro, o radical hidroxila irá oxidar outra molécula de íon ferroso:



Ao serem adicionados prótons (H^+), ocorre a formação de água:



A equação acima mostra a dependência do pH do meio para que a reação de Fenton ocorra.

Quando o processo combina a reação de Fenton submetida a uma fonte de radiação UV-Vis tem-se o chamado processo de foto-Fenton. Esse processo foi verificado inicialmente na década de 50, onde foi observada uma maior eficiência de degradação de poluentes orgânicos, devido à fotólise do peróxido de hidrogênio, que acelera a produção de $\bullet\text{OH}$ e a regeneração de Fe^{2+} (VELOUTSOU et al., 2014; TEIXEIRA, 2004).

As equações seguintes mostram como se dá o processo de geração de novos radicais $\bullet\text{OH}$.

O primeiro equilíbrio de hidrólise ocorre da seguinte maneira



Quando complexos de Fe(III) são irradiados, ocorre promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal, que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante, formando um radical hidroxila (NOGUEIRA, 2007)



2.3 Nanotubos de carbono (NTCs)

Os nanotubos de carbono (NTCs) são formados a partir de arranjos hexagonais de carbono, que originam pequenos cilindros. Em 1991 Iijima observou que na presença de vapor de carbono em altas temperaturas e atmosfera de hélio, ocorreria a formação destes pequenos tubos, os quais apresentam uma faixa de diâmetro de poucos angstroms a muitos nanômetros e podem ter vários centímetros de comprimento (DAY et al., 2001). Análises posteriores às observações iniciais de Iijima mostraram que os NTCs são formados por folhas de grafeno enroladas em forma de cilindro, onde os átomos de carbono formam ligações covalentes feitas por orbitais sp^2 .

Os nanotubos de carbono representam um campo de estudo interessante, devido à dependência de suas propriedades com a sua geometria. Essa característica proporciona o controle de suas propriedades, o que acarreta a possibilidade de diferentes aplicações para o material (OSÓRIO, 2013). Esses materiais têm sido usados na confecção de diferentes tipos de dispositivos, como sensores de gases, adsorvente em imobilização de enzimas, na fabricação de raquetes de tênis, como pontas para microscópio de força atômica, combinado com outros materiais formando compósitos com excelentes propriedades mecânicas, entre outros.

Do ponto vista estrutural, existem dois tipos de nanotubos: os nanotubos de parede simples ou SWNT, (single-wall carbon nanotubes) e os nanotubos de paredes múltiplas ou MWNT (multi-wall carbon nanotubes). Os SWNTs podem ser considerados como formados por uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma, formando um tubo cilíndrico. Já os MWNTs são constituídos por um conjunto de nanotubos concêntricos, ou seja, várias folhas de grafenos, enroladas sobre outras (RIBEIRO, 2008). A figura 2 apresenta o arranjo estrutural de um SWNT (a), de um MWNT (b) e uma imagem de nanotubos obtida por liijima em um microscópio eletrônico de transmissão (c).

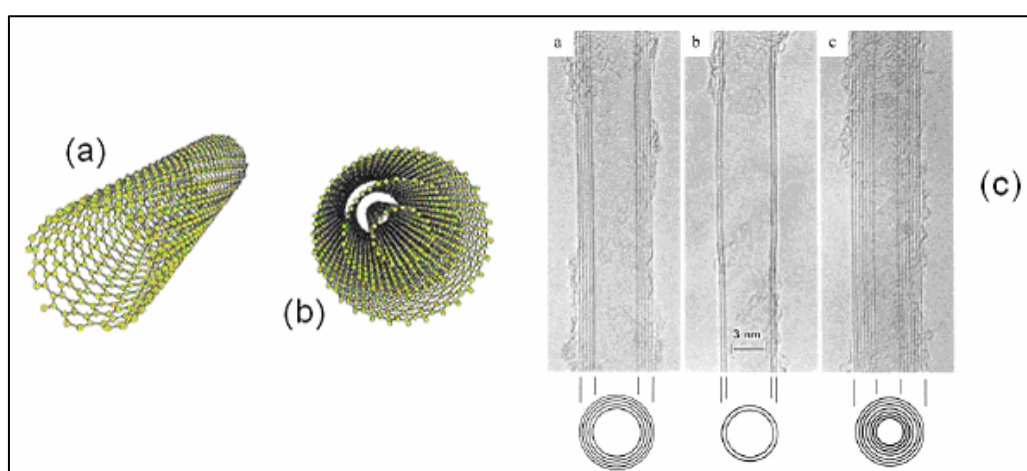


Figura 1 – Arranjo estrutural dos NTCs: (a) Nanotubos de carbono de paredes simples, (b) nanotubos de carbono de paredes múltiplas e em (c) imagem de nanotubos de carbono por microscopia eletrônica de transmissão. (Iijima, 1991)

De acordo com Jauris (2011), os métodos mais utilizados e citados na literatura para a produção de NTCs são: ablação a laser, monóxido de carbono de alta pressão, descarga de arco elétrico e deposição química de vapor (CVD). Este último produz NTCs através da decomposição de gases contendo átomos de carbono e devido à possibilidade de controle da temperatura, tempo de síntese, tipo de catalisador e vazão dos gases precursores de carbono, a síntese por CVD tem sido o método mais utilizado em escala industrial.

2.4 Ferrita de níquel

As últimas décadas têm visto um crescimento significativo no estudo de nanomateriais, em especial aos nanocristais de ferrita. As ferritas apresentam estrutura do tipo espinélio, com fórmula do tipo MFe_2O_4 , onde M representa um cátion metálico – Co, Ni, Zn, entre outros metais (Naseri, 2011).

As ferritas possuem importantes propriedades fotocatalíticas para muitos processos industriais. Essas propriedades estão fortemente dependentes do local, da natureza e da quantidade de metais incorporados na sua estrutura. Por exemplo, a substituição de cátions como Mg^{2+} , Zn^{2+} ou Al^{3+} melhora a estabilidade da estrutura. A substituição por metais de transição, como Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ou Co^{2+} na estrutura espinélio modifica fortemente as propriedades redox das ferritas. (Casbeer, 2012).

Conforme Dixit (2011), a ferrita de níquel, de fórmula estrutural $NiFeO_4$, é uma das ferritas existentes mais importantes devido ao seu potencial para diversas aplicações tecnológicas. Ela cristaliza estruturalmente como um espinélio inverso, isto é, os sítios tetraédricos são ocupados por íons férricos e os sítios octaédricos são ocupados por íons de ferro e níquel.

Este material apresenta propriedades magnéticas interessantes, que podem ser muito úteis para facilitar a separação e a recuperação do material de uma fase líquida através de um ímã, uma alternativa atraente para a filtração ou centrifugação. (Zhu, 2013).

A ferrita de níquel está sendo utilizada em inúmeras aplicações, incluindo dispositivos fotoelétricos, catálise, sensores, pigmentos magnéticos, como material de núcleo em transformadores, em aplicações biomédicas como a ressonância magnética (Ahamed, 2015).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo dedica-se à descrição da rota de síntese e da caracterização dos materiais utilizados no presente estudo. Ainda, traz o detalhamento dos ensaios de aplicação em reações heterogêneas de foto-Fenton.

3.1 Materiais

3.1.1. Preparação do compósito de NiFe₂O₄/MWNT

Para a preparação do compósito de NiFe₂O₄/MWNT foram utilizados os seguintes reagentes, que estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Reagentes utilizados no procedimento de síntese.

Reagente	Fórmula Molecular	Marca
Álcool etílico 95% P.A.	[C ₂ H ₆ O]	Vetec
Nitrato de níquel hexa hidratado	[Ni(NO ₃).6H ₂ O]	Neon
Nitrato de ferro nona hidratado	[Fe(NO ₃).9H ₂ O]	BioQuímica
NTC comercial	[MWNT – COOH]	Nanoamor
Hidróxido de sódio 10M	[NaOH]	BioQuímica
Água deionizada	[H ₂ O]	-

3.1.2 Solução de corante

Para os ensaios de aplicação em reações de foto-Fenton heterogêneo, utilizou-se o corante Vermelho Ácido 27, usualmente chamado de Amaranto ou Vermelho Bordeaux. As informações sobre o corante utilizado foram dispostas na Tabela 5.

Tabela 5 – Especificações do corante Vermelho Ácido 27:

Características	Vermelho Ácido 27
Número CAS	915-67-3
Peso molecular	604,47 g
Solubilidade em água	50 g/L (20°C)
Massa específica	1,5 g/cm ³
Comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$)	522 nm
Fórmula molecular	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃

Fonte: Handbook of Biological Dyes and Stains, 2010

A fórmula estrutural do corante é apresentada na Figura 3.

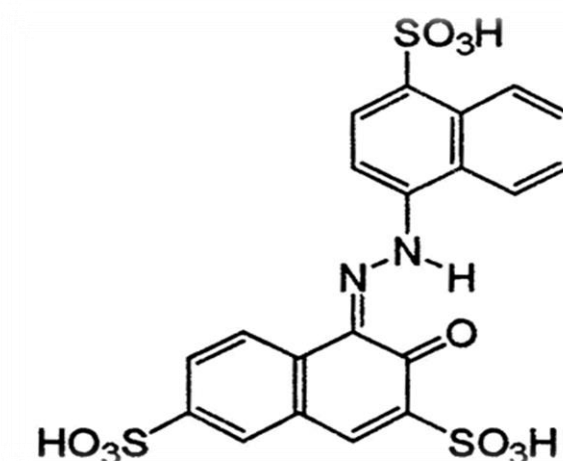


Figura 2: Fórmula estrutural do Vermelho Ácido 27

3.2 Metodologia de preparo dos materiais

3.2.1 Síntese por rota solvotérmica convencional

Para a obtenção do compósito de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ com 25 por cento em massa de MWNT, nitrato de níquel (1,45 g) e nitrato de ferro (4,04 g) foram adicionados a 100 mL de álcool etílico. Separadamente, MWNT-COOH (0,4 g) foram adicionados a 600 mL de álcool etílico. Os dois sistemas foram mantidos sob agitação, até a completa dissolução dos sais. Posteriormente, fez-se a mistura entre as duas soluções e o pH foi ajustado para 14, utilizando-se NaOH, na concentração de 10 molar.

A mistura preparada foi transferida para copos de teflon, até o total de 80 por cento da capacidade volumétrica de cada copo. Estes foram então colocados em autoclaves, constituídas de aço inoxidável, e o sistema todo transportado para uma estufa, o qual foi submetido à temperatura de 200 °C por um tempo de 20 horas. Essa amostra foi denominada de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$. A figura X apresenta o fluxograma da síntese do material por rota solvotérmica convencional.

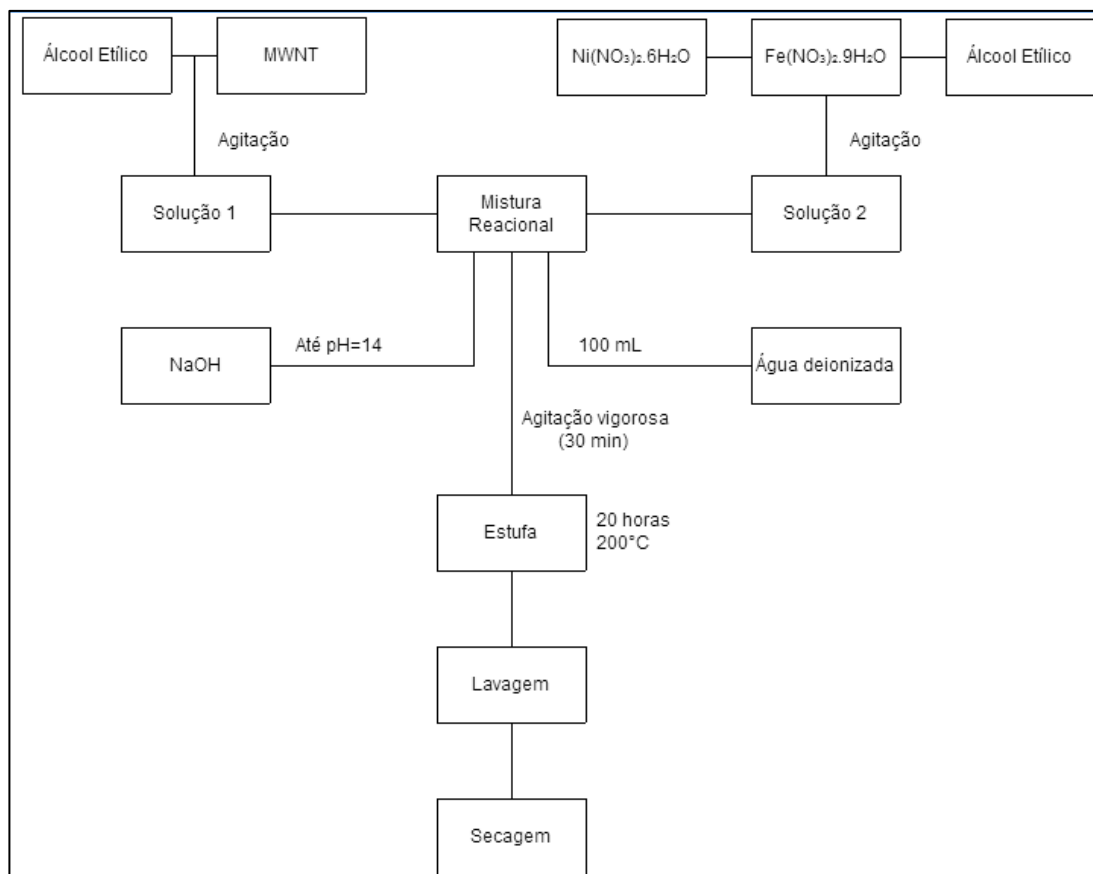


Figura 3: Fluxograma da síntese do material por rota solvotérmica convencional

3.2.2 Síntese do compósito por rota solvotérmica assistida por micro-ondas

O procedimento para a síntese do compósito de NiFe₂O₄/MWNT foi adaptado do processo solvotérmico convencional realizado por Xiong (2012), para a síntese deste material. Essa amostra foi denominada de NiFe₂O₄/MWNT (MW), onde MW corresponde a fonte de energia de micro-ondas usada na síntese.

A rota de síntese do compósito pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas foi realizada nas condições descritas na Tabela 6.

Copos de teflon com capacidade para 100 mL foram utilizados como reatores, sendo utilizada apenas 50 por cento de sua capacidade volumétrica.

Tabela 6 – Condições de síntese do compósito de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ (MW).

Condições de Síntese	
Tempo reacional	30 minutos
Temperatura	235 °C
Pressão	600 psi
Potência	500 Watts

A Figura 4 apresenta a rota de síntese que foi empregada nesta pesquisa, para um compósito com 25 por cento em massa de MWNT

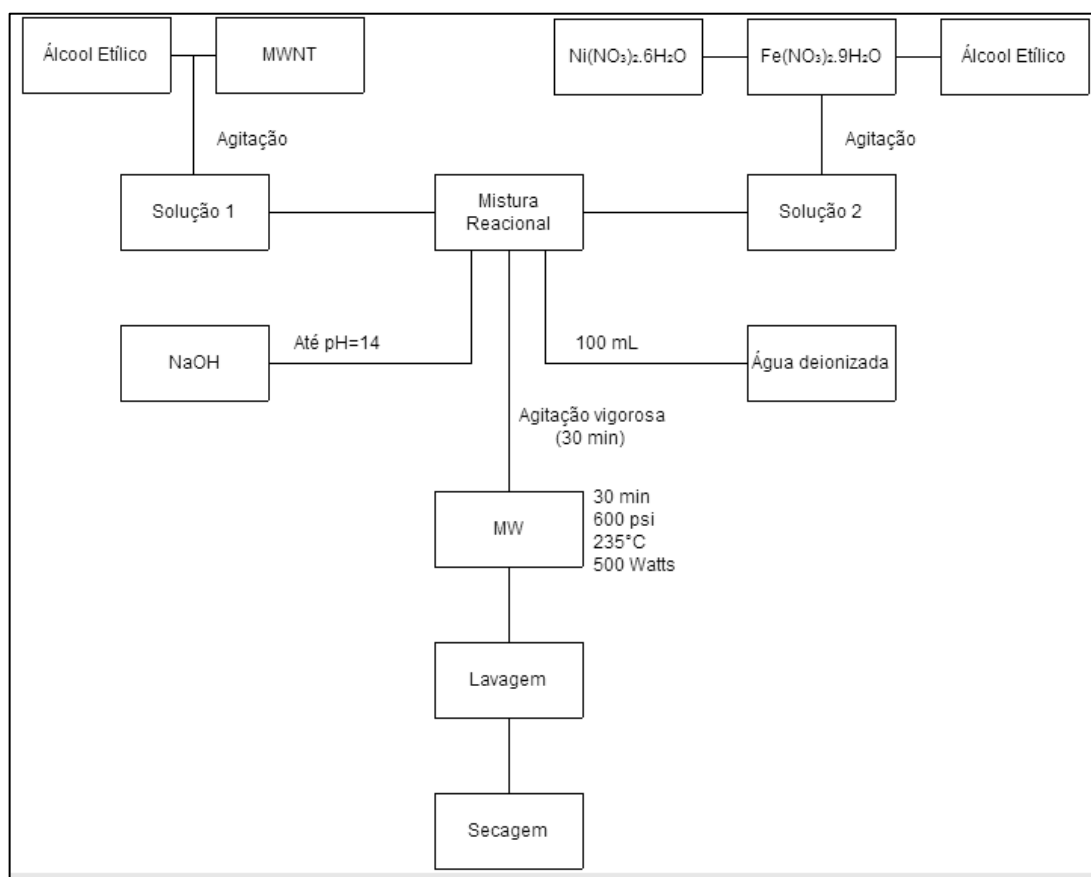


Figura 4 – Fluxograma da síntese do material por rota solvotérmica assistida por micro-ondas.

Para a obtenção do compósito de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ (MW) com 25 por cento em massa de MWNT, nitrato de níquel (1,45 g) e nitrato de ferro (4,04 g) foram adicionados a 100 mL de álcool etílico. Separadamente, MWNT-COOH (0,4 g) foram adicionados a 600 mL de álcool etílico. Os dois sistemas foram mantidos sob agitação, até a completa dissolução dos sais. Posteriormente, fez-se a mistura entre os dois sistemas e o pH foi ajustado para 14, utilizando-se para a tarefa NaOH, na concentração de 10 molar.

Em seguida ao ajuste de pH, foram adicionados ao conjunto, 100 mL de água deionizada, e todo o sistema foi mantido sob agitação vigorosa por 30 minutos. Essa mistura foi transferida para copos de teflon e estes acoplados ao sistema do micro-ondas. O tempo de exposição às micro-ondas foi de 30 minutos, a uma temperatura de 235 °C e potência de 500 Watts, submetido a uma pressão de 600 psi. Após o arrefecimento do sistema, o precipitado resultante foi lavado com água destilada e seco em estufa por 12 horas, a uma temperatura de 60 °C.

3.2.2 Síntese da ferrita de níquel

O preparo da NiFe_2O_4 foi realizado de maneira similar à descrita para a síntese do compósito, diferindo-se apenas pela não adição dos nanotubos de carbono. Este material foi obtido por síntese em micro-ondas.

3.2.3 Preparo das soluções de corante

As soluções de corante utilizadas nos ensaios de reação de Foto-Fenton foram preparadas pela dissolução do azo corante Vermelho Ácido 27 em água deionizada, nas concentrações adequadas a cada teste. O pH das soluções foi ajustado utilizando ácido sulfúrico na concentração de 1 M.

3.3 Caracterização da NiFe₂O₄ e dos compósito de NiFe₂O₄/MWNT

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), área superficial e medições de adsorção-dessorção de N₂ pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia RAMAN.

3.3.1 Difração de Raios-X

Essa análise foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X da marca Rigaku, modelo Miniflex 300, com fonte de radiação Cu-K α , com fonte de energia de 30kV e 10mA. Os dados foram coletados sob ângulo de 2 θ , na faixa entre 15° e 70°, com passo de contagem de 0,03° e tempo de aquisição de 0,9 segundos.

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado através do maior pico de difração utilizando a equação de Scherrer (Cullity, 1978), segundo a equação (9)

$$t_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde t_c é o tamanho do cristalito, k é a constante de Scherrer (com valor igual a 0,90), λ representa o comprimento de onda médio da fonte de radiação utilizada (para Cu-K α usa-se $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), β é a largura da meia altura do pico de maior intensidade (em Radianos) e θ é o ângulo de Bragg no ponto máximo deste pico.

3.3.2 Análise de área superficial e porosidade

Esta análise foi realizada para se determinar a área superficial do material, bem como identificar a porosidade do mesmo.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K foram determinadas utilizando-se o equipamento ASAP 2020, da marca Micromeritics. As amostras foram previamente tratadas em estufa, a 180 °C, durante 5 horas, para a eliminação de toda a umidade.

3.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A análise FTIR foi realizada por um equipamento da marca Shimadzu, modelo IR Prestige 21, utilizando-se pastilhas de KBr. O intervalo de medições compreende a faixa espectral entre 4700 e 500 cm^{-1} .

3.3.4 Espectroscopia Raman

Essa análise foi realizada em um equipamento de Espectroscopia Raman constituído por Monocromador e CCD Andor, sonda, sistema de vídeo e microscópio com lentes de magnificação de até 80 vezes, com tamanho do feixe do laser igual a 10 μm . As medições foram feitas em um comprimento de onda do laser de 532 nm, em 10 aquisições de 15 segundos cada.

3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica fornece a temperatura de decomposição do material, bem como o percentual de perda de massa em cada ponto. A análise da derivada do termograma obtido nesta análise fornece o pico máximo de decomposição do material.

A TGA foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50, a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{m}^{-1}$, com uma vazão de ar de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$.

3.4 Metodologia dos ensaios de reação de foto-Fenton heterogêneo

Para a realização dos ensaios, selecionou-se a amostra obtida pela rota solvotérmica assistida por micro-ondas, isto é, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ (MW). Devido ao fato das duas amostras se mostrarem idênticas em todos os parâmetros analisados, optou-se pela que necessita um tempo mais curto para sua síntese. A amostra escolhida apresenta um tempo de síntese de 30 minutos, ínfimo comparado à convencional que necessita de 20 horas.

A estrutura utilizada para a realização dos ensaios é mostrada na Figura 5. O reator utilizado foi do tipo batelada, fabricado em vidro, com capacidade para 100 mL. Como fonte luminosa, utilizou-se uma lâmpada fluorescente do tipo econômica da marca Philips, com 80 Watts de potência e eficiência de luminosidade igual a 65 lumens/Watts. As reações foram realizadas à temperatura ambiente (25 °C) e sob agitação magnética constante, para manter a uniformidade da dispersão das partículas do catalisador no meio.



Figura 5 – Estrutura utilizada nos ensaios de foto-Fenton.

A degradação do corante Vermelho Ácido 27 foi estudada primeiramente para diversas faixas de pH, onde encontrou-se o pH igual a 2,5 como o ótimo para a realização dos ensaios. Posteriormente, estudou-se o comportamento de degradação para diferentes concentrações iniciais de corante, massa de catalisador e alíquotas de peróxido de hidrogênio, sempre se mantendo fixo o volume inicial de solução (50 mL) e o tempo de reação (60 minutos).

A solução de corante, acrescida da massa de catalisador, foi agitada em ambiente abrigado de luz, até atingir o equilíbrio de adsorção. Após o equilíbrio de adsorção, determinou-se a concentração do corante e fez-se deste o valor inicial de concentração (C_0) para as reações de foto-Fenton.

Após o período de adsorção, uma alíquota pré-definida de peróxido de hidrogênio foi adicionada ao sistema sob agitação magnética constante. Então ligou-se a fonte de radiação pelo período de 60 minutos. A degradação do corante foi avaliada em um Espectrofotômetro da marca Bel, modelo SF200DM-UV Vis.

Para os experimentos utilizando o corante Vermelho Ácido 27 foi construída uma curva de calibração (concentração de corante *versus* absorbância), conforme Figura 6. Para a construção desta, mediu-se a absorbância de soluções aquosas de diferentes concentrações do corante, possibilitando a definição da equação da reta que as relaciona. A partir da curva, a concentração de corante que ainda estava em solução após o processo de adsorção pôde ser determinada.

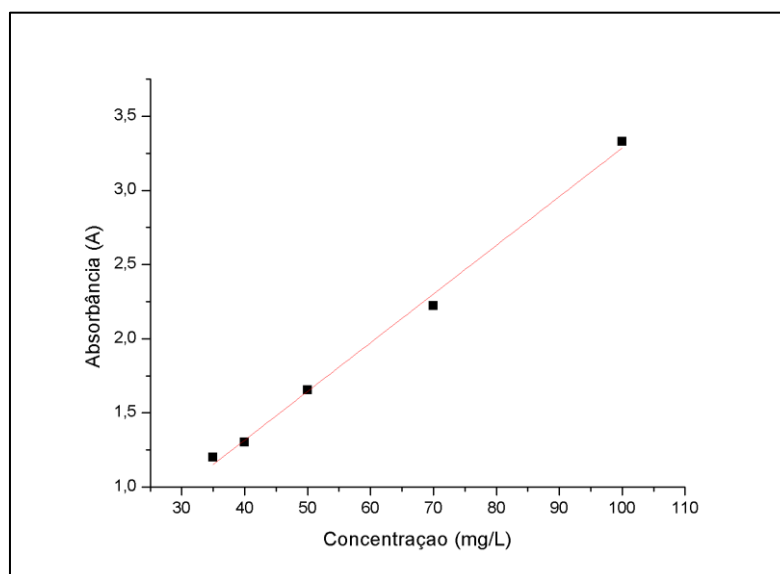


Figura 6 – Curva de calibração para o corante Vermelho Ácido 27.

A equação da reta obtida pela curva de calibração foi:

$$C = 30,356.A + 0,0796 \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde A é a absorvância medida e C a concentração do corante na solução aquosa (mg.L^{-1}).

Para a avaliação do desempenho do compósito de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ (MW) como catalisador em reações de foto-Fenton heterogêneo, fatores como pH, concentração de corante, alíquota de peróxido de hidrogênio e concentração do catalisador sofreram variações ao longo dos testes. Além disso, avaliou-se o desempenho do compósito comparativamente à ferrita de níquel sem a presença de nanotubos.

Na Tabela 7 são apresentadas as condições utilizadas para cada ensaio.

Tabela 7 – Condições experimentais para ensaios de reação de foto-Fenton.

	Influência do pH	Influência da C_{Corante}	Influência do $[\text{H}_2\text{O}_2]$	Influência da $C_{\text{Catalisador}}$	Comparar NiFe_2O_4
C_{Corante} (mg.L^{-1})	50	50; 70; 100	50	50	50
Ph	1,5 – 7,0	2,5	2,5	2,5	2,5
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (μL)	50	50	25; 50; 100	50	50
$C_{\text{Catalisador}}$ (g.L^{-1})	1,0	1,0	1,0	0,5; 0,75; 1	1,0

Para se obter a cinética de reação e determinar as constantes de velocidade de reação (k), a relação C/C_0 em função do tempo de irradiação foi representada graficamente. Os pontos desse gráfico ajustaram-se bem a linhas retas, o que indica que a reação obedeceu a uma cinética de ordem zero.

Desta forma

$$r = -\frac{d[C]}{dt} = k \cdot [C]^a \quad \text{Eq. (11)}$$

onde r é a taxa de degradação do corante (mg/L.t), t é o tempo de irradiação (min), C a concentração do corante (mg/L), a é a ordem de reação e k a constante cinética (min^{-1}).

Integrando a equação (11) para $a = 0$, a equação (12) é obtida:

$$C = C_0 - kt \quad \text{Eq. (12)}$$

A equação (12) pode ser reescrita como:

$$\frac{C}{C_0} = -kt \quad \text{Eq. (13)}$$

Logo, o processo de degradação do corante Vermelho Ácido 27 segue uma cinética de ordem zero, segundo a equação (13), onde o gráfico de C/C_0 versus tempo de irradiação resultará em uma reta, cuja inclinação corresponde à constante cinética da reação. Reações de ordem zero para a destruição de poluentes orgânicos por processos oxidativos avançados também tem sido observado por outros pesquisadores, cita-se Foletto et al.(2012), Mills et al. (2003), Minabe et al. (2000) e Watts and Cooper (2008).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o estudo da síntese do compósito de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ e dos ensaios de atividade catalítica em reações de foto-Fenton.

4.1 Caracterizações

4.1.1 Difração de raios-X

Os difratogramas obtidos para os materiais sintetizados estão representados na Figura 7. Os picos de intensidade observados para a amostra de ferrita de níquel sem nanotubos (Figura 7b) e para os compósitos (Figura 7c e Figura 7d) são completamente indexados conforme a carta JCPDS N° 54-0964 (representada pelas barras dentro da Figura 7).

No difratograma dos compósitos, Figura 7c e Figura 7d, pode-se observar também um pico em $25,7^\circ$ que é característico dos MWNT, como pode ser visto em (a). Este pico está relacionado ao plano (002) de materiais grafíticos, relacionado com a distância entre as folhas concêntricas de grafeno nos nanotubos de carbono múltiplas camadas (MEHL, 2011). O pico característico dos MWNT aparece sem muita intensidade, o que se atribui à pequena quantidade do material (25% ponderais) e à fraca cristalinidade destes.

Na Figura 7a, correspondente ao difratograma dos nanotubos de carbono, ainda são observados picos em $42,5^\circ$ e $44,0^\circ$, que mostram a possível presença de óxidos de ferros e ferro metálico, respectivamente. Essas substâncias estão presentes no material comercial.

O tamanho médio dos cristalitos da ferrita de níquel presente nos compósitos obtidos pelas duas rotas de síntese foi estimado através da Equação de Scherrer, no pico de maior intensidade ($35,7^\circ$). Encontrou-se como tamanho médio do cristalito 65,84 nm para a amostra obtida pelo meio convencional e 72,77 nm para a amostra obtida via micro-ondas. Esses valores convergem para os valores encontrados na literatura.

Pelo tamanho médio dos cristalitos serem próximos, pôde-se perceber que a rota de síntese não interferiu significativamente no tamanho dos cristais que compõem a amostra.

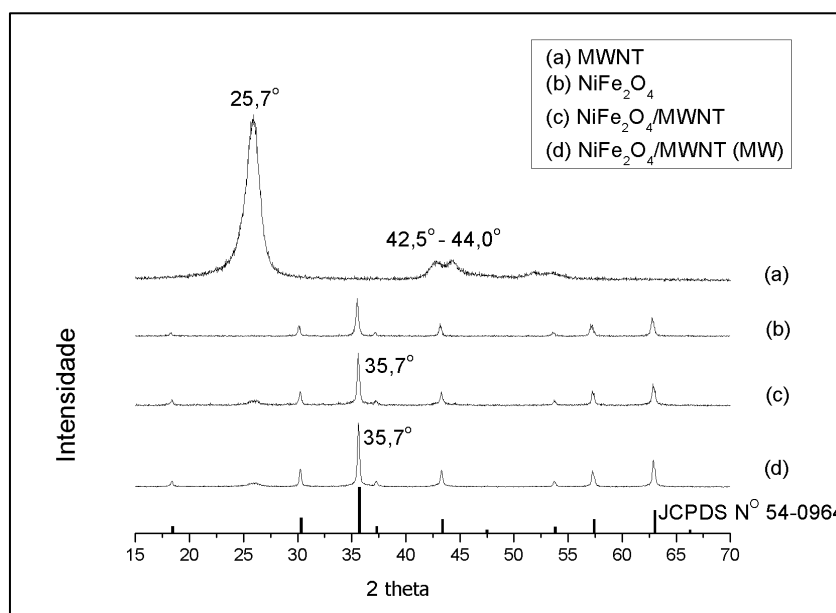


Figura 7 – Difratoograma de raios-X dos materiais: MWNT(a), NiFe_2O_4 (b), compósito $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ (c) e compósito $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ (MW)(d).

4.1.2 Análise de área superficial e porosidade

Na Figura 8, são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, bem como a distribuição de tamanho de poro das amostras obtidas pelo método convencional e por micro-ondas do compósito de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$, de ferrita de níquel e de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado comercial (MWNT-COOH).

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (Figura 8) apresentam comportamento similar para todas as amostras, podendo ser classificadas como do tipo II, de acordo com a classificação IUPAC. Esse tipo de isoterma, com *loop* de histerese H3, é característico de materiais mesoporosos (Braga, 2010). No entanto, devido a sua histerese, evidencia que as estruturas mesoporosas não estão bem definidas (Amgarsten, 2006).

A distribuição de tamanho de poro (Figura 9) das amostras mostrou-se similar para todas as amostras, com um pico centrado em torno de 40 Å para a $NiFe_2O_4$ e 30 Å para as demais amostras, indicando um material predominantemente mesoporoso (diâmetros de poro entre 20 Å e 500 Å)

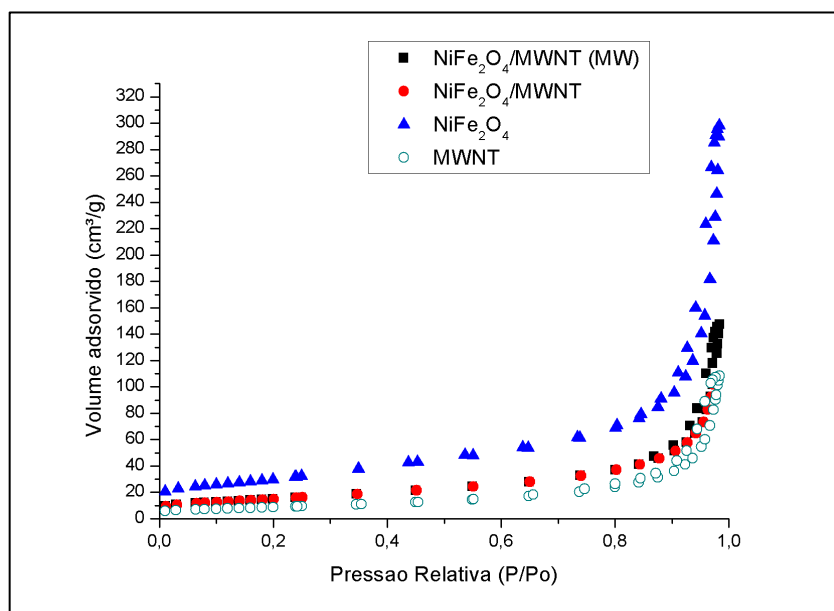


Figura 8 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras.

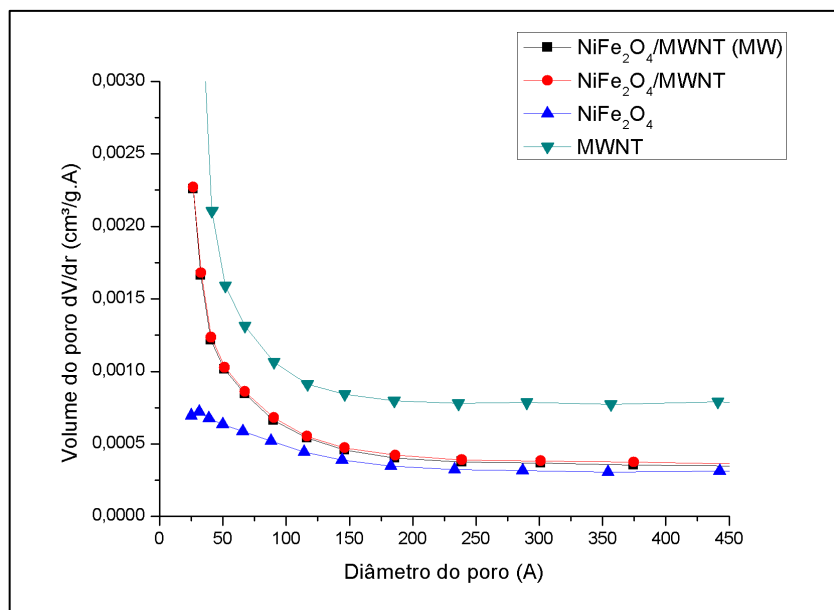


Figura 9 – Distribuição do tamanho de poro das amostras.

A área superficial e as propriedades do poro das amostras são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 8 – Área superficial e volume total de poros.

Amostra	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)
NiFe ₂ O ₄	31	0,17
MWNT	102	0,48
NiFe ₂ O ₄ /MWNT (MW)	53	0,22
NiFe ₂ O ₄ /MWNT	51	0,19

As amostras de compósitos preparadas por diferentes rotas apresentaram valores similar de área superficial. A incorporação da ferrita junto aos nanotubos de carbono para a formação dos compósitos diminui o valor da área superficial pela metade em relação ao valor original.

4.1.3 Espetroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 10 apresenta os resultados de FTIR para as amostras de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ produzido por rota assistida por micro-ondas (a) e convencional (b), além dos espectros para a ferrita de níquel (c) e para os nanotubos de carbono funcionalizados (d).

No espectro da Figura 10 (c), correspondente à ferrita de níquel, observou-se uma banda intensa em 602 cm^{-1} . Esta pode ser atribuída a vibração do metal no sítio tetraédrico, que contribui com um dos cinco modos vibracionais na região do infravermelho (SOUZA, 2014). Como as medições foram realizadas a partir do comprimento de onda 500 cm^{-1} , não se consegue identificar os outros quatro modos, pois estes são visíveis apenas na região de baixa frequência (inferior a 500 cm^{-1}). A presença desta banda, a qual representa o estiramento das vibrações do metal com o oxigênio, confirmou a formação da fase ferrita espinélio. A banda em 1383 cm^{-1} refere-se às ligações carbono hidrogênio.

Para os nanotubos de carbono, representados na Figura 10(d), destacam-se as bandas relacionadas aos grupos que contêm carbono, oxigênio e hidrogênio. Em 3506 cm^{-1} o espectro apresenta uma banda referente à presença de grupos OH (isolados ou na forma de água). As bandas que aparecem no intervalo entre 1500 e 1750 cm^{-1} são atribuídas ao modo de vibração das ligações C=O, característico de ácidos carboxílicos (MAI, 2011). Essa banda está presente devido à funcionalização ácida (-COOH) dos nanotubos comerciais utilizados neste estudo. Segundo Stobinski et al. (2010), as bandas entre 1100 e 1500 cm^{-1} podem estar associadas aos defeitos na estrutura dos nanotubos.

Nos espectros das Figura 10(a) e Figura 10(b), referentes aos compósitos, observou-se bandas características da ferrita de níquel. Verificou-se também que o pico presente na Figura 10(c), no comprimento de onda 1383 cm^{-1} , desapareceu nas amostras de nanocompósito. Isso mostra mudança na superfície da amostra, o que comprova a interação entre a ferrita de níquel e os nanotubos. (LIU, et al., 2013).

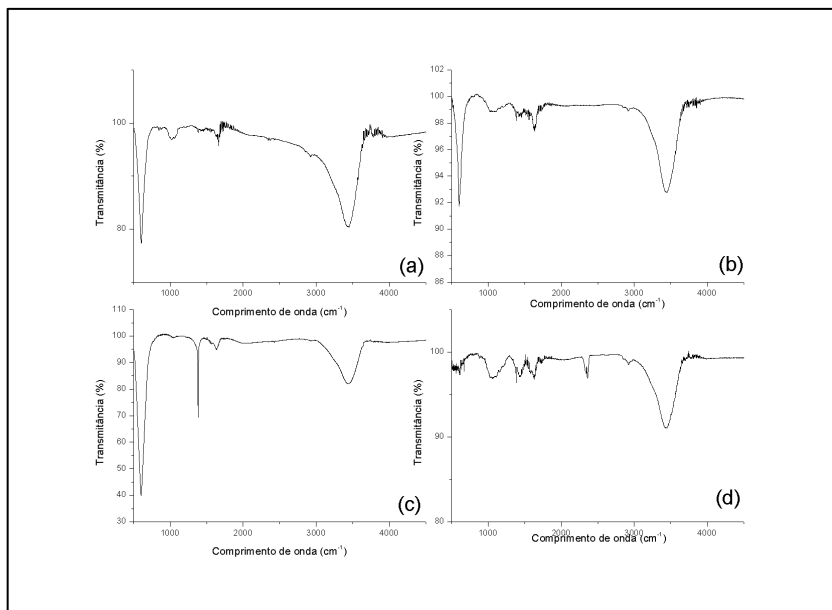


Figura 10 – Espectro FTIR para compósitos sintetizados em micro-ondas (a) e por rota convencional (b), ferrita de níquel (c) e nanotubos de carbono (d).

4.1.4 Espectroscopia Raman

Na Figura 11 são apresentados os resultados obtidos na espectroscopia Raman para todos os materiais.

Ao se analisar o espectro da ferrita de níquel, Figura 11(b), os picos Raman que aparecem no intervalo entre 100 e 800 cm^{-1} são picos típicos deste composto. A intensa banda entre 670 e 710 cm^{-1} é comumente exibida em espectros Raman de estruturas do tipo espinélio inverso. Este comportamento é observado na natureza química dos cátions bivalentes (TEIXEIRA, 2007).

Observando-se o espectro dos nanotubos de carbono, Figura 11(a), verificam-se picos típicos deste material. A banda que aparece em 1346 cm^{-1} representa a banda D, que é a banda da desordem ou dos defeitos. O pico que aparece em 1584 cm^{-1} representa a banda G (vibração no plano dos átomos de carbono sp^2), que fornece informações sobre a estrutura dos nanotubos. Observa-se que a intensidade do pico D é menor que a do pico G, indicando arranjo estrutural com poucos defeitos na estrutura.

Nos espectros Raman dos nanocompósitos, Figura 11(c) e Figura 11(d), tanto as bandas típicas da ferrita de níquel, quanto as dos nanotubos de carbono são

visíveis, o que demonstra que o processo de formação deste compósito foi bem sucedido.

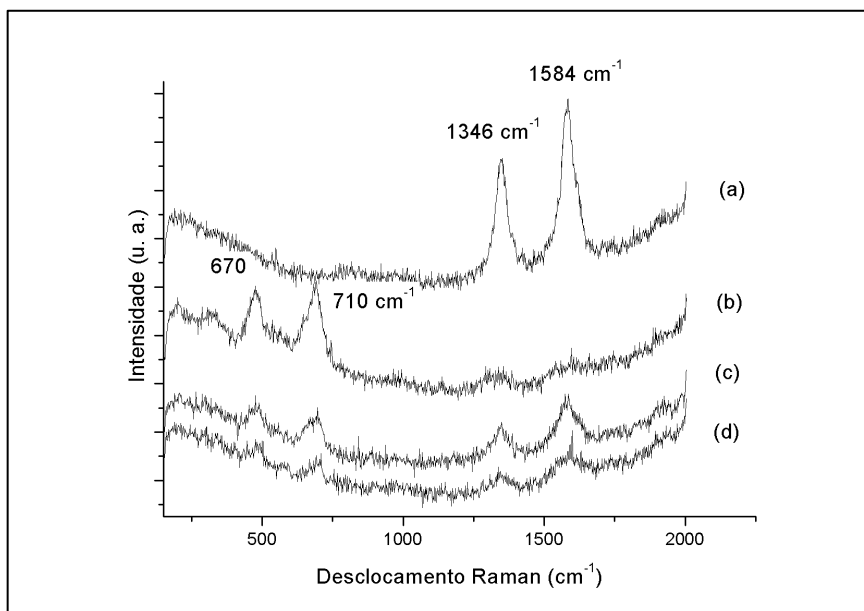


Figura 11 – Espectros Raman dos MWNT (a), ferrita de níquel (b), NiFe₂O₄/MWNT (MW) (c), NiFe₂O₄/MWNT (d).

4.1.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de se verificar o comportamento térmico dos materiais envolvidos. Os termogramas estão dispostos na Figura 12. e na Figura 13 O termograma do compósito NiFe₂O₄/MWNT obtido por meio hidrotérmico (a) e MW (b) são apresentados na Figura 12 e os termogramas da ferrita de níquel (c) e dos nanotubos de carbono (d) aparecem na figura 13.

Observando-se o perfil da degradação da amostra (a), observa-se uma leve perda de massa – aproximadamente 3,0% – em torno dos 100°C, que pode ser explicada pela água presente na superfície da amostra. Na faixa de 500°C-800°C um evento mais significativo de perda de massa – aproximadamente 25% – pode ser observado. Esta pode ser atribuída à degradação dos nanotubos de carbono presentes na sua estrutura.

Conforme o perfil de degradação térmica da amostra (b), foram observados dois eventos distintos de perda de massa. O primeiro, em torno dos 100°C, apresentou 5% de perda de massa e pode ser explicado pela água adsorvida na superfície. O segundo evento, na faixa de temperaturas de 400°C-600°C, exibiu perda de massa de 27%, que pode ser explicado pela oxidação das suas estruturas de carbono.

Na curva de TGA para a amostra (c), nota-se uma pequena variação na massa (em torno de 1,5%), ocorrida em temperaturas próximas a 100°C. Esta perda pode ser atribuída à perda da água adsorvida.

Observa-se perda total da massa dos nanotubos (d) entre 500°C e 800°C, devido à oxidação dos MWNT e outras formas de carbono a CO₂. A caracterização deste material por termogravimetria mostra baixos teores de impurezas na amostra, pois 100% da massa de nanotubos inicialmente colocada no cadinho foi oxidada, não apresentando resíduos no final da análise.

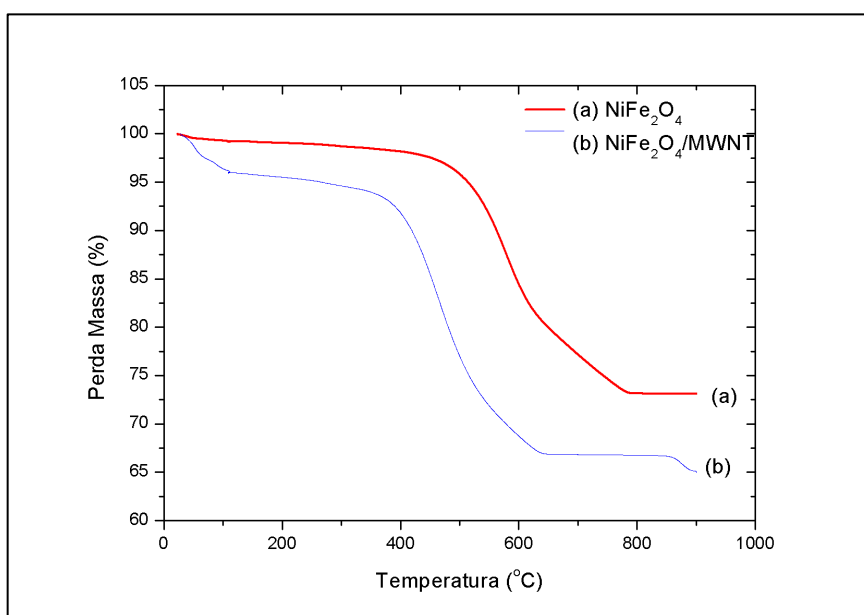


Figura 12 – Termograma dos compostos NiFe₂O₄/MWNT (a) e NiFe₂O₄/MWNT – MW (b).

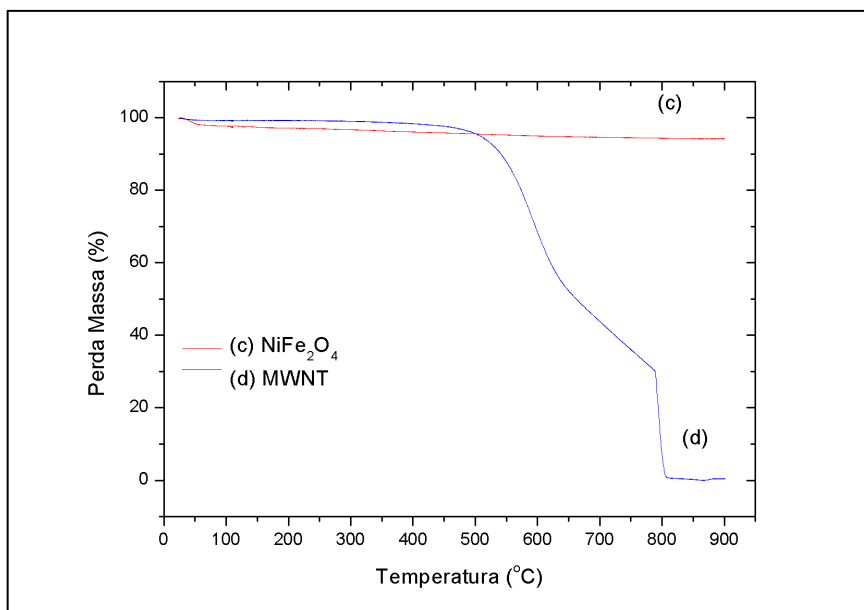


Figura 13 – Termograma da NiFe₂O₄ (c) e dos MWNT (d).

4.2 Atividade catalítica

4.2.1 Influência do pH

Na Figura 14, são apresentados os resultados dos ensaios sobre a influência do pH na fotodegradação do corante Vermelho Ácido 27 em função do tempo. Para este ensaio, foi utilizada uma concentração inicial de corante de 50 mg.L⁻¹, 50 µL de peróxido de hidrogênio, concentração inicial de catalisador igual a 1,0 g.L⁻¹ e pH do meio variável (1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 7,0), a fim de se avaliar o pH ideal para a realização dos ensaios.

A atividade catalítica foi maior em faixas mais baixas de pH, sendo que em 2,5 apresentou desempenho máximo. Este desempenho em pH mais baixos era o esperado, pois a reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução. Somente em reações ácidas o oxidante reativo predominante é o •OH (TEIXEIRA et al., 2004).

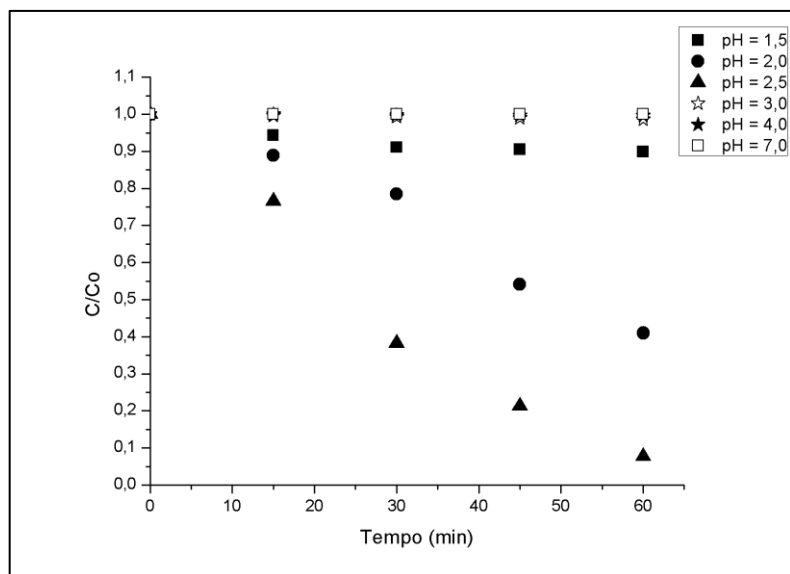


Figura 14 - Influência do pH na reação de foto-Fenton para degradação do corante Vermelho Ácido 27 em função do tempo de irradiação.

4.2.2 Influência da concentração de corante

A Figura 15 apresenta os resultados dos ensaios de foto-Fenton que investigaram a influência da concentração inicial do corante no desempenho catalítico do compósito de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ (MW).

Para estes ensaios, foram mantidos fixos o pH do meio (2,5), a alíquota de peróxido de hidrogênio (50 μL) e a concentração de catalisador (1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), variando-se a concentração de corante, nas faixas de 50, 70 e 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

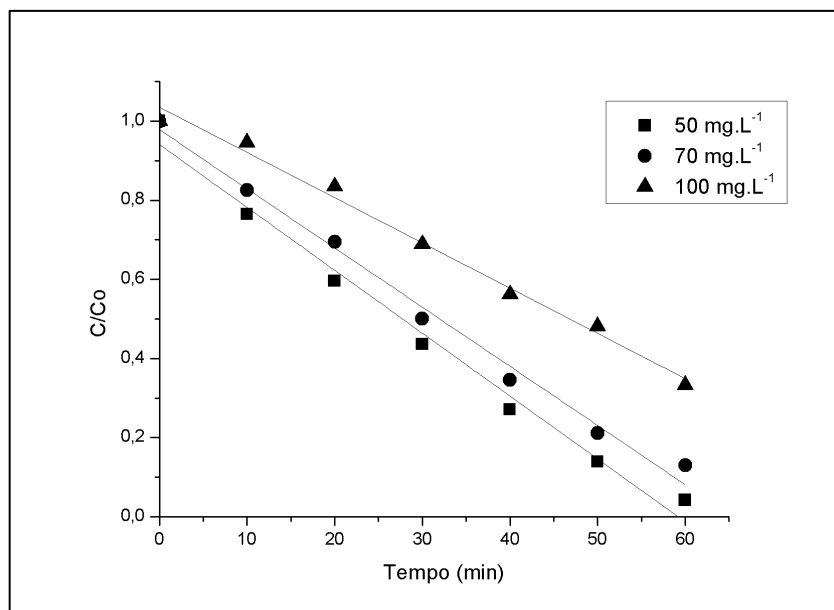


Figura 15 – Cinética da degradação do corante Vermelho Ácido 27 para diferentes concentrações iniciais de corante.

Pode-se observar que conforme aumenta a concentração de corante no meio, menor é a degradação do mesmo. Enquanto que para uma concentração de 50 mg.L⁻¹ teve-se quase 100% de remoção de cor em 60 minutos, quando essa concentração se elevou para 100 mg.L⁻¹ a taxa de degradação caiu para valores na faixa de 60%, com o mesmo tempo de irradiação. Segundo Strighini (2012), isso ocorre porque o aumento na concentração do corante diminui o percurso do fóton entrando na solução, sendo uma quantidade significativa de luz absorvida pelas moléculas de corante e não pelo catalisador.

Valendo-se do disposto que a taxa de reação para este processo obedeceu a uma cinética de ordem zero, pode-se obter do gráfico de C/C₀ em função do tempo de irradiação (Figura 15) as constantes para a taxa de reação, através da inclinação do ajuste linear.

Para as concentrações de corante de 50, 70 e 100 mg.L⁻¹, os valores obtidos para as constantes de taxa de reação foram 0,0159 mg.L⁻¹.min⁻¹, 0,014 mg.L⁻¹.min⁻¹ e 0,011 mg.L⁻¹.min⁻¹, respectivamente. Desta forma, comprova-se que a taxa de reação é maior para valores mais baixos de concentração de corante.

4.2.3 Influência da alíquota de peróxido de hidrogênio

A influência da alíquota de peróxido na eficiência da degradação do corante foi investigada, variando-se nos testes a alíquota de 25 μL a 100 μL , como pode ser observado na Figura 16.

A concentração inicial da solução de corante foi mantida fixa para todos os ensaios (50 mg.L^{-1}), assim como o pH (2,5) e a concentração do catalisador (1 g.L^{-1}).

A partir do gráfico de C/C_0 em função do tempo de irradiação para a variação da alíquota de peróxido de hidrogênio (Figura 16), foi possível obter as constantes para taxa de reação, através da inclinação do ajuste linear.

Para alíquotas de peróxido de hidrogênio de 25, 50 e 100 μL , os valores obtidos para a constante k de taxa de reação foram $0,01009 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, $0,0159 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e $0,0113 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, respectivamente.

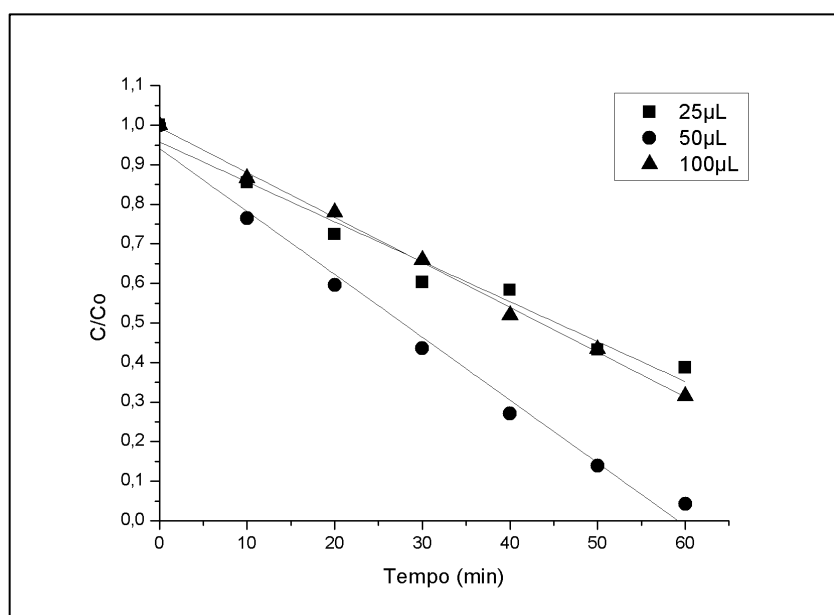


Figura 16 – Cinética da degradação do corante Vermelho Ácido 27 para diferentes alíquotas de peróxido de hidrogênio.

4.2.4 Influência da concentração de catalisador

Foi estudada também a influência da concentração de catalisador na eficiência da reação de foto-Fenton. Os resultados desses ensaios podem ser observados na Figura 17.

Para a realização destes testes, mantiveram-se fixas as condições de pH (2,5), alíquota de peróxido de hidrogênio (50 μL) e concentração inicial do corante em solução (50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), variando-se a concentração de catalisador de 0,5 a 1,0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Só na presença de luz (fotólise), não houve remoção de cor, conforme mostrado na Figura 17.

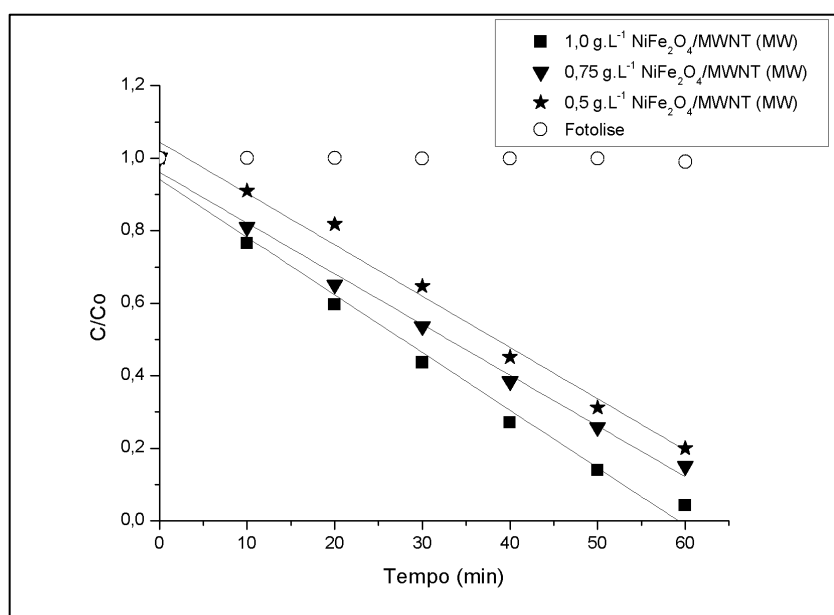


Figura 17 – Cinética da degradação do corante Vermelho Ácido 27 para diferentes concentrações de catalisador.

A partir do gráfico de C/C_0 em função do tempo de irradiação, que compara a cinética da degradação do corante em função da variação da concentração do catalisador (Figura 17), foi possível obter as constantes para taxa de reação, através da inclinação do ajuste linear.

Para concentrações de catalisadores de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $0,75 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, os valores obtidos para a constante k de taxa de reação foram $0,012 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, $0,0132 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e $0,0159 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, respectivamente.

4.2.5 Ensaio comparativo entre NiFe_2O_4 e o compósito de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ (MW)

Na Figura 18, os resultados do ensaio comparativo de fotodegradação do corante Vermelho Ácido 27 em função do tempo, para os catalisadores NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ (MW), são apresentados.

Para este ensaio foi utilizada uma concentração de corante de 50 mg.L^{-1} , $50 \mu\text{L}$ de peróxido de hidrogênio, massa de catalisador igual a $0,05 \text{ g}$ ($1,0 \text{ g/L}$) e $2,5$ o pH do meio.

Observou-se atividade catalítica maior para o $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ (MW) do que para a NiFe_2O_4 . Segundo Ensafi (2013) e Yu (2005), esse comportamento justifica-se, pois compostos contendo NTCs são capazes de fornecer várias aplicações e exibir efeitos sinérgicos ou de cooperação entre o catalisador e as fases de carbono. Essa sinergia os entre dois semicondutores melhora a eficiência catalítica do fotocatalisador.

Os valores obtidos para as constantes de velocidade de reação para o compósito e para a ferrita de níquel foram $0,0159 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e $0,0097 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

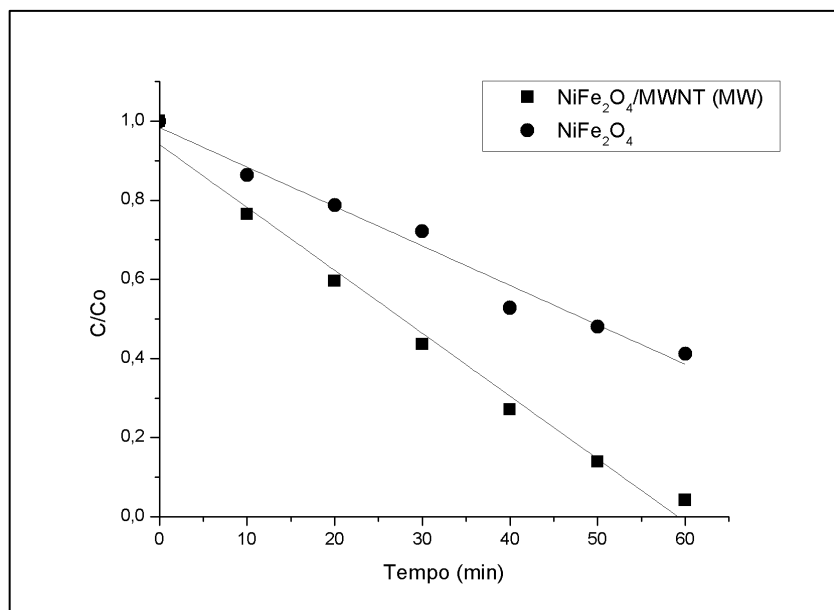


Figura 18 – Cinética comparativa da degradação do corante para os catalisadores NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ (MW).

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo são apresentadas as considerações finais sobre o trabalho e propostas para trabalhos futuros.

5.1 Considerações finais

A proposta deste trabalho foi a obtenção de um compósito de nanotubos de carbono/ferrita de níquel e avaliação da viabilidade de seu uso como catalisador em reações de foto-Fenton heterogêneo.

A rota de síntese assistida por micro-ondas trata-se de um método que ainda não possui registros bibliográficos para este compósito, assim como o uso deste em reações de Fenton.

Pode-se observar que o método de obtenção não tem influencia significativa nas suas propriedades físicas. Entretanto, o uso de micro-ondas torna o processo de síntese muito mais rápido. Com relação a sua aplicação como catalisador, seu desempenho dependeu fortemente do pH do meio. Em pH ideal, ele apresentou satisfatório desempenho catalítico, com remoção total da cor em 60 minutos de reação para as melhores condições testadas (concentração do corante igual a 50 mg.L⁻¹, alíquota do peróxido de hidrogênio igual a 50µL e pH igual a 2,5). A cinética de degradação seguiu o modelo de ordem zero para todos os dois catalisadores testados (compósito e ferrita de níquel puro). Quando comparado com o comportamento da ferrita de níquel sem a presença dos nanotubos, comprovou-se o fato de que a formação de compósitos com estrutura do tipo espinélio com outros materiais semicondutores aumentam a capacidade catalítica do material.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Abaixo são listadas algumas sugestões para futuros trabalhos:

-Estudar o uso do compósito $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ na degradação de outros compostos orgânicos;

- Produzir compósito com fração mais elevada de nanotubos na sua composição e avaliar seu desempenho como fotocatalisador;

- Realizar estudo com recuperação do catalisador e separação magnética;

- Produzir o compósito $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWNT}$ por rotas diferentes das usadas no trabalho;

- Avaliar a mineralização dos corantes através de análises de Carbono Orgânico Total.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHAMED, M. **Comparative cytotoxic response of nickel ferrite nanoparticles in human liver HepG2 and breast MFC-7 cancer cells.** Chemosphere, v.135, p. 278-288, 2015.

AMGARSTEN, D.R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso.** Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

ALBERS, A.P.F. et al. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** Cerâmica, v. 48, p. 305, 2002.

ARAÚJO, F.V.F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo.** Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

AZEVEDO, E.B. **Poluição vs. Tratamento de água: duas faces da mesma moeda.** Química Nova na escola, v. 10, p.21-24, 1999

BABA, Y. et al. **Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling.** Chemical Engineering Journal, v. 277, p. 229–241, 2015.

BRAGA, T.P. **Síntese e caracterização de ferritas de cobalto e níquel contendo nanopartículas dispersos em óxido de silício.** CBECiMat, 2010.

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

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray diffraction.** Ed. Addison-Wesley Pub. Comp. Inc., ed. 2, 1978.

DAY, L. et al. **Adv Mater.** v. 13, p.899, 2001.

DIXIT, G. et al. **Structural, magnetic and optical studies of nickel ferrite thin films.** Advanced Materials Letters, v.3, p. 21-28, 2012.

ENSAFI, A. et al. **Multiwall carbono nanotubes with NiFe₂O₄, magnetic nanoparticles, a new catalyst for voltammetric determination of cefixime.** Colloids Surf B Biointerfaces, v.102, p. 687-698, 2013.

FERREIRA, O. P. **Nanotubos de Carbono: Preparação e caracterização.** Instituto de Química (UNICAMP), 2008.

FOLETTTO, E. L. et al. **Synthesis of ZnAl₂O₄ nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 163, p. 29–33, 2012.

GIORDANO, G. **Tratamento e Controle de Efluentes Industriais,** Rio de Janeiro, RJ, p. 5-6, 2004.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. **Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment.** Waste Management, v. 31, p. 361-377, 1993.

IJIMA, S. **Helical microtubes of graphitic carbon.** Nature, v. 354, p. 56–58, 1991

JARDIM, W. et al. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Instituto de Química, 1997.

JOURIS, I. et al. **Production of carbono nanotubes by chemical vapor deposition technique.** Disc. Scientia, v. 12, p. 125-137, 2011.

KINEMUCHI, Y. et al. **Magnetic properties of nanosize NiFe₂O₄ particles synthesized by pulsed wire discharge.** Thin Solid Films, v. 407, p.109-113, 2002.

LIU, S. et al. **Graphene oxide enhances the Fenton-like photocatalytic activity of nickel ferrite for degradation of dyes under visible light irradiation.** Carbon, v. 64, p. 197-206, 2013.

LOWELL, S. and SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity.** Springer, v.4, p. 4-14, 1991

MACHADO, F. **Nanotubos de carbono como nanoadsorventes na remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas: um estudo experimental e teórico.** Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

MEHL, H. N. **Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina: síntese e caracterização.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2011.

MILLS, A. et al. **Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v.160, p. 185-194, 2003.

MINABE, T. et al. **TiO₂-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 137, p. 53-62, 2000.

NASERI, M.G. **Simple preparation and characterization of nickel ferrite nanocrystals by a thermal treatment method.** Powder Technology, v.212, p. 80-88, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.** Química Nova, v.30, p. 400-408, 2007.

NÚÑES, L.; GARCÍA-HORTAL, A.; TORRADES, F. **Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes.** Dye and Pigments, v.75, p. 647-652, 2007

OSÓRIO, A. G. **Obtenção de nanotubos de carbono por decomposição térmica de ferroceno e caracterização de sua morfologia e comportamento magnético.** Tese de doutorado, Escola de Engenharia (UFRGS), 2013.

PANDEY, A. et al. **Bacterial decolorization and degradation of azo dyes.** International Biodeterioration & Biodegradation, v. 59, p. 73-84, 2007.

PEREIRA, R.S. **Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos.** Revista Eletrônica de Recursos Hídricos, v.1, p. 20-36, 2004.

REZENDE, C.C. **Síntese e caracterização de nanotubos de compósitos de nióbio e ferro: testes como catalisadores na decomposição de azul de metileno.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Lavras, 2012.

RIBEIRO, H. **Purificação e caracterização de nanotubos de carbono produzidos pelo método de descarga em arco elétrico.** Dissertação de mestrado, Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, 2008.

SABNIS, R.W. **Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Applications.** John Wiley & Sons, v.1, p.19, 2010.

SANTOS, C. **Prevenção à poluição industrial: Identificação de Oportunidades de Análise dos Benefícios e Barreiras.** Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2005.

SNELLINGS, R. et al. **Rietveld refinement strateg for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized turfaceous rocks.** Geological Society of Belgium, p. 183-196, 2010.

STRINGHINI, F. M. **Síntese de Aluminato de Zinco ($ZnAl_2O_4$) pelo método de complexação metal-quitosana e seu uso como fotocatalisador.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

TEIXEIRA, C.P.A.B. et al. **Processos Oxidativos Avançados.** Universidade Estadual de Campinas, 2004.

TEIXEIRA, J. D. **Estudos espectroscópicos de ferritas de níquel preparadas com água de coco in natura (cocos nucifera)**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2007.

VELOUTSOU, S. et al.. **Photo-Fenton decomposition of b-blockers atenolol and metoprolol; study and optimization of system parameters and identification of intermediates**. Chemosphere, v. 107, p. 180–186, 2014.

WATTS, M. J. et al. **Photocatalysis of 4-chlorophenol mediated by TiO₂ fixed to concrete surfaces**. Solar Energy, v. 82, p. 206-211, 2008.

XIONG, P. et al. **Multi-walled carbon nanotubes supported nickel ferrite: A magnetically recyclable photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenols**. Chemical Engineering Journal, v.195-195, p. 149-157, 2012.

YU, Y. et al. **Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye**. Appl. Catal. B, v.61, p.1-11, 2005.

ZHU, H.Y. et al. **Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan modified magnetic graphitized multi-walled carbon nanotubes for highly effective removal of a carcinogenic dye from aqueous solution**. Appl. Surf. Science, v. 285, p. 865-876, 2013.