

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**SÍNTESE DE FERRITA DE  
COBALTO-MANGANÊS PARA  
FOTODEGRADAÇÃO DE FENOL**

**AFRÂNIO MARX MEDEIROS PONTES**

**Itajubá, fevereiro de 2012**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**

**Afrânio Marx Medeiros Pontes**

**SÍNTESE DE FERRITA DE  
COBALTO-MANGANÊS PARA  
FOTODEGRADAÇÃO DE FENOL**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.**

**Área de Concentração:** Não-metals

**Orientador:** Prof.<sup>a</sup> Milady Renata Apolinário da Silva, Dr.<sup>a</sup>

**Co-orientador:** Prof. Rossano Gimenes, Dr.

**Fevereiro de 2012**

**Itajubá - MG**

FICHA CATALOGRÁFICA

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**

**Afrânio Marx Medeiros Pontes**

**SÍNTESE DE FERRITA DE  
COBALTO-MANGANÊS PARA  
FOTODEGRADAÇÃO DE FENOL**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 29 de fevereiro de 2012,  
conferindo ao autor o título de *Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia*.

**Banca Examinadora:**

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Milady Renata Apolinário da Silva (Orientador)

Prof. Dr. Rossano Gimenes (Co-orientador)

Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

Prof. Dr<sup>ª</sup>. Márcia Matiko Kondo

## Agradecimentos

Sou grato a todos que contribuíram para a realização deste trabalho:

A meus pais que me proporcionaram os meios necessários para minha subsistência;

À minha orientadora pela paciência e dedicação;

Ao meu co-orientador pelos conhecimentos indispensáveis;

Ao Prof. Demétrio Soares pelos ensinamentos e apoio;

Ao colega Celso Antônio da Silveira pelo encorajamento;

Aos colegas de mestrado que me proporcionaram auxílio e conselhos;

Aos funcionários da Unifei, sobretudo aos técnicos de laboratório de química do

ICE;

Aos alunos de iniciação científica Hugo Faria Dionísio Monteiro e Pedro Paulo Fernandes da Silva, pelas trocas de experiência e descontração;

Ao Prof. Manoel Ribeiro da Silva, pela disposição para a realização das medidas magnéticas;

À Prof.<sup>a</sup> Maria Aparecida Zaghete da UNESP do campus de Araraquara, pelas medidas de raios X e área superficial;

Obrigado.

## **Publicação**

PONTES, A. M. M.; SILVA, M. R. A.; KONDO, M. M.; SOARES, D. A. W.; PERAZOLLI, L.; GIMENES, R. Caracterização estrutural e morfológica de ferritas de cobalto obtidas pelo método do citrato precursor. In Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 19., 2010, Campos do Jordão.

## Resumo

Alguns compostos tóxicos apresentam resistência à degradação por tratamentos de efluente usuais. Por isso, há o esforço pelo desenvolvimento de novos métodos capazes de resolver este problema. Assim, estudou-se a utilização de ferritas mistas de cobalto e manganês na degradação do fenol. O método de síntese das ferritas escolhido foi o citrato precursor (Pechini) sob diferentes temperaturas de calcinação em atmosfera oxidante. Para a caracterização dos pós, empregaram-se difratogramas de raios X (DRX), magnetômetro de amostra vibrante (VSM), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), analisador de área superficial (BET) e análise térmica (TG/DTA). As ferritas cristalizaram em estrutura espinélio similar às estruturas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , mas em algumas amostras surgiram as fases  $\alpha$ -hematita e bixbyite. O emprego como catalisadores em reação foto-Fenton resultou em 100% de remoção do contaminante em 45 minutos para a ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a 400 °C, sob exposição à irradiação ultravioleta (365 nm) e pH 2,5, um bom resultado de catálise comparado à literatura.

Palavras-chave: *ferrita de cobalto e manganês, citrato precursor, fenton, fenol.*

## Abstract

Some toxic compounds are resistant to degradation by common effluent treatment. Therefore, there is the effort by developing new methods to solve this problem. Thus, we studied the use of mixed cobalt and manganese ferrites in phenol degradation. The synthesis of ferrites chosen was the citrate precursor (Pechini) at different temperatures of calcination in an oxidizing atmosphere. For the characterization of powders, it was used X-ray diffractograms (XRD), vibrating sample magnetometer (VSM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), surface area analyzer (BET) and thermal analysis (TG / DTA). The ferrites crystallized in spinel structure similar to the structures of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , but in some samples appeared the phases  $\alpha$ -hematite and bixbyite. The use as catalysts in photo-Fenton reaction resulted in 100% removal of the contaminant in 45 minutes for ferrite  $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcined at 400 °C under exposure to ultraviolet irradiation (365 nm) and pH 2.5, a good result of catalysis when compared to the literature.

Keywords: cobalt and manganese ferrite, citrate precursor, fenton, phenol.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Célula unitária da estrutura espinélio com oito $AB_2O_4$ , com a alternância entre os sítios tetraédricos e octaédricos .....	19
Figura 2 - Principais reações envolvidas no método Pechini .....	23
Figura 3 - Separação magnética de nanopartículas de um meio líquido.....	27
Figura 4 - Representação estrutural da molécula de fenol.....	28
Figura 5 - Esquema das diferentes composições e temperaturas de calcinação aplicadas às ferritas .....	31
Figura 6 - Fluxograma do processo de obtenção das ferritas por método Pechini e caracterização .....	32
Figura 7 - Difração de raios X por um cristal e equação de Bragg .....	33
Figura 8 - Curva de histerese para um material ferromagnético, inicialmente não magnetizado, pela variação da magnetização (B) em função do campo magnético (H), com destaque para os pontos de magnetização de saturação (1) e campo coercitivo (2).....	36
Figura 9 - Esquema dos componentes do reator foto-catalítico .....	39
Figura 10 - Difractogramas das ferritas de composição $CoFe_2O_4$ calcinadas às temperaturas de a) 400 °C, b) 650 °C, c) 800 °C e d) 1050 °C, por período de 2 horas. Picos correspondente à fase espinélio .....	44
Figura 11 - Difractogramas das ferritas de composição $Co_{0,75}Mn_{0,25}Fe_2O_4$ calcinadas às temperaturas de a) 400 °C, b) 650 °C e c) 800 °C, por período de 2 horas. ( ) picos correspondente à fase espinélio; * picos correspondentes à fase $\alpha$ -hematita .....	45
Figura 12 - Difractogramas das ferritas de composição $Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ calcinadas às temperaturas de a) 400 °C, b) 650 °C e c) 800 °C, por período de 2 horas. ( ) picos correspondente à fase espinélio; * picos correspondentes à fase $\alpha$ -hematita .....	45
Figura 13 - Difractogramas das ferritas de composição $Co_{0,25}Mn_{0,75}Fe_2O_4$ calcinadas às temperaturas de a) 400 °C, b) 650 °C e c) 800 °C, por período de 2 horas. ( ) picos correspondente à fase espinélio; * picos correspondentes à fase $\alpha$ -hematita; b picos correspondentes à fase bixbyite.....	46
Figura 14 - Difractogramas das ferritas de composição $MnFe_2O_4$ calcinadas às temperaturas de a) 400 °C, b) 650 °C e c) 800 °C, por período de 2 horas. ( ) picos correspondente à fase espinélio; * picos correspondentes à fase $\alpha$ -hematita; b picos correspondentes à fase bixbyite .....	46
Figura 15 - Curvas TG/DTA realizadas em atmosfera oxidante para a resina $CoFe_2O_4$ preparada pelo método Pechini.....	50
Figura 16 - Curvas TG/DTA realizadas em atmosfera oxidante para a resina $Co_{0,75}Mn_{0,25}Fe_2O_4$ preparada pelo método Pechini .....	50
Figura 17 - Curva de histerese magnética da ferrita $CoFe_2O_4$ preparadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas por duas horas em atmosfera oxidante....	52
Figura 18 - Variação da magnetização de saturação ( $M_s$ ) e coercitividade ( $H_c$ ) das ferritas $CoFe_2O_4$ em função do aumento de temperatura de calcinação .....	52
Figura 19 - Curva de histerese magnética da ferrita $Co_{0,75}Mn_{0,25}Fe_2O_4$ preparadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas por duas horas em atmosfera oxidante .....	53

Figura 20 - Curva de histerese magnética da ferrita $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas por duas horas em atmosfera oxidante .....	53
Figura 21 - Curva de histerese magnética da ferrita $\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas por duas horas em atmosfera oxidante .....	54
Figura 22 - Curva de histerese magnética da ferrita $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ preparadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas por duas horas .....	54
Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura da ferrita $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , calcinada a 400 °C, em ampliação de 40.000 vezes .....	58
Figura 24 - Espectroscopia de Energia Dispersiva para a amostra da ferrita $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 400 °C que evidencia os elementos encontrados .....	58
Figura 25 - Degradação de fenol na presença de ferrita de composição $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ para as temperaturas de calcinação de 400, 650 e 800 °C, sob peróxido a 7 mmolL <sup>-1</sup> , ferrita 0,1% (massa/volume), fenol 100 mgL <sup>-1</sup> , pH 2,5 e irradiação UV .....	59
Figura 26 - Degradação de fenol na presença de ferrita de composição $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para as temperaturas de calcinação de 400, 650 e 800 °C, sob peróxido 7 mmolL <sup>-1</sup> , ferrita 0,1% (massa/volume), fenol 100 mgL <sup>-1</sup> , pH 2,5 e irradiação UV .....	60
Figura 27 - Degradação de fenol na presença de ferrita de composição $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para as temperaturas de calcinação de 400, 650 e 800 °C, sob peróxido 7 mmolL <sup>-1</sup> , ferrita 0,1% (massa/volume), fenol 100 mgL <sup>-1</sup> , pH 2,5 e irradiação UV .....	60
Figura 28 - Degradação de fenol na presença de ferrita de composição $\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para as temperaturas de calcinação de 400, 650 e 800 °C, sob peróxido 7 mmolL <sup>-1</sup> , ferrita 0,1% (massa/volume), fenol 100 mgL <sup>-1</sup> , pH 2,5 e irradiação UV .....	61
Figura 29 - Degradação de fenol na presença de ferrita de composição $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ para as temperaturas de calcinação de 400, 650 e 800 °C, sob peróxido 7 mmolL <sup>-1</sup> , ferrita 0,1% (massa/volume), fenol 100 mgL <sup>-1</sup> , pH 2,5 e irradiação UV .....	61
Figura 30 - Degradação de fenol na presença das composições de mais rápida transformação, sob peróxido 7 mmolL <sup>-1</sup> , ferrita 0,1% (massa/volume), fenol 100 mgL <sup>-1</sup> , pH 2,5 e irradiação UV .....	62
Figura 31 - Experimentos controle para a remoção do fenol após 45 minutos utilizando a ferrita $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 400 °C, considerando-se a) pH elevado a 5,5, b) adsorção, c) ausência de fonte UV e d) ausência de ferrita.....	63
Figura 32 - Degradação de fenol após 30 minutos ao variar-se a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, para a ferrita $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 400 °C na concentração 0,10% (massa/volume), fenol 100 mgL <sup>-1</sup> , pH 2,5 e irradiação UV .....	64
Figura 33 - Degradação de fenol após 30 minutos ao variar-se a concentração de $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 400 °C, peróxido 15 mmolL <sup>-1</sup> , fenol 100 mgL <sup>-1</sup> , pH 2,5 e irradiação UV .....	65
Figura 34 - Degradação de fenol para a ferrita $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 400 °C na concentração 0,15% (massa/volume), peróxido 15 mmolL <sup>-1</sup> , fenol 100 mgL <sup>-1</sup> , pH 2,5, irradiação UV .....	65
Figura 35 - Mecanismo não-radical com conversão de $\text{H}_2\text{O}_2$ diretamente em $\text{O}_2$ e $\text{H}_2\text{O}$ sem a produção de $\cdot\text{OH}$ .....	67
Figura 36 - Dissolução de ferro durante a reação foto-Fenton pela ferrita $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinada a 400°C .....	67
Figura 37 - Mecanismo Haber-Wiss com ciclagem do ferro.....	68

# SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	11
1.2	OBJETIVOS .....	12
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
2.1	PROCESSOS FENTON .....	13
<b>2.1.1</b>	<b>Fenton Homogêneo .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Foto-Fenton .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Fenton Heterogêneo.....</b>	<b>16</b>
2.2	FERRITAS.....	18
<b>2.2.1</b>	<b>Estrutura .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Rotas de síntese .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Ferrita de cobalto.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Ferrita de manganês .....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Ferrita Mn-Co.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.6</b>	<b>Ferritas como catalisadores .....</b>	<b>26</b>
2.3	FENOL .....	28
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
3.1	SÍNTESE DAS FERRITAS.....	31
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	33
3.3	ANÁLISE TÉRMICA .....	34
3.4	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA .....	35
3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	36
3.6	ÁREA SUPERFICIAL DOS PÓS .....	37
3.7	EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO .....	38
3.8	ANÁLISES QUÍMICAS .....	40
<b>3.8.1</b>	<b>Fenol.....</b>	<b>40</b>
<b>3.8.2</b>	<b>Carbono Orgânico Total .....</b>	<b>40</b>
<b>3.8.3</b>	<b>Peróxido de hidrogênio.....</b>	<b>40</b>
<b>3.8.4</b>	<b>Ferro.....</b>	<b>41</b>
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>

4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS .....	44
4.1.1	Análise estrutural por difração de raios X das ferritas.....	44
4.1.2	Caracterização térmica .....	49
4.1.3	Caracterização magnética.....	51
4.1.4	Caracterização da área superficial.....	56
4.1.5	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura .....	57
4.2	DEGRADAÇÃO DO FENOL.....	59
4.2.1	Análise da influência do pH sobre a reação foto-Fenton .....	66
4.2.2	Análise da estabilidade da ferrita.....	67
5.	CONCLUSÕES.....	71
5.1	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	72
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	73

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A indústria gera grandes quantidades de efluentes orgânicos que contém produtos perigosos ao meio ambiente. Os métodos tradicionais de tratamento de efluentes apresentam limitações. Isto acontece porque algumas substâncias são recalcitrantes ou exercem efeitos tóxicos aos microorganismos, de maneira que impedem a ativação dos processos de degradação biológica (KUNZ et al., 2002). Outros tratamentos comumente empregados no Brasil, tais como coagulação, filtração e precipitação química, nos quais apenas a separação de fases é realizada, geram o problema da disposição final dos resíduos (LANGE et al., 2006). Portanto existe a necessidade de esforços para o desenvolvimento de tecnologias eficientes neste campo de pesquisa.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) atraem bastante interesse por sua sustentabilidade em longo prazo. São baseados na formação de radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que é um agente altamente oxidante. Devido à sua alta reatividade, radicais hidroxilas podem reagir com contaminantes orgânicos e promover a mineralização destes a inócuos  $\text{CO}_2$ , água e sais minerais, ou transformá-los em produtos menos agressivos ou mais biodegradáveis (VOGELPOHL; KIM, 2004). O radical hidroxila geralmente forma-se em reações que resultam da combinação de oxidantes, como ozônio e peróxido de hidrogênio, com irradiação e catalisadores, como íons metálicos e semicondutores (ANDREOZZI et al., 1999).

Na reação Fenton catalisadores à base de ferro reagem quando empregados juntamente com peróxido de hidrogênio, liberando radicais hidroxila. A imobilização do ferro em estruturas, visando sua estabilização, é conhecida como Fenton-heterogêneo. Neste trabalho investiga-se a utilização de ferritas de cobalto e manganês aplicados à catálise do fenol. A rota de síntese foi a do citrato precursor com calcinação sob atmosfera oxidante.

## 1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos a síntese de ferritas mistas de cobalto e manganês pelo método do citrato precursor e posterior investigação da eficiência das ferritas como catalisadores na degradação de fenol por processo Fenton heterogêneo.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

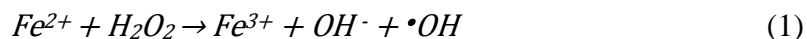
- Sintetizar ferrita  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ ) pelo método do citrato precursor em atmosfera oxidante e em diferentes temperaturas de calcinação (400 e 800 °C);
- Caracterizar as ferritas quanto a difração de raios X, magnetização, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e área superficial;
- Empregar as ferritas com diferentes estequiometrias na degradação de fenol por Fenton heterogêneo;
- Avaliar a remoção de fenol por análise colorimétrica e sua mineralização por análise de carbono orgânico total;
- Verificar a estabilidade das ferritas enquanto catalisador heterogêneo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PROCESSOS FENTON

#### 2.1.1 Fenton Homogêneo

Há mais de um século, Fenton (1894) relatou a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio. Quarenta anos após a primeira observação do que seria chamada “reação de Fenton” (Equação 1), foi proposto que o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) é a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre mesmo no escuro (HABER; WEISS, 1934).



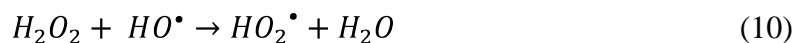
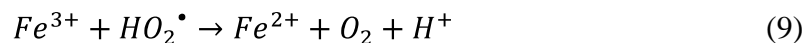
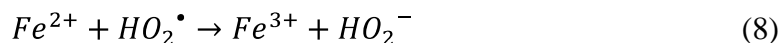
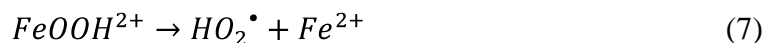
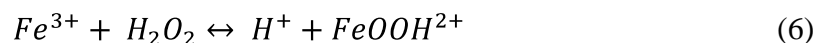
Na literatura, até próximo dos anos 90, encontram-se pouquíssimos trabalhos utilizando a reação de Fenton para tratamento de efluentes. Podem-se citar o trabalho de Eisenhauer (1964), que aplicou esta reação na indústria, e Barbeni et al. (1987) que utilizou a reação de Fenton para a degradação de clorofenóis. A potencialidade do processo para o tratamento de efluentes foi mais tarde enfatizada por Bigda (1995) devido à simplicidade de sua aplicação, uma vez que a reação ocorre em temperatura e pressão ambientes e não requer nenhum reagente ou equipamentos. Hoje vários os trabalhos apresentam a aplicabilidade do processo Fenton, em diferentes tipos de contaminantes e matrizes, como evidencia a revisão elaborada por Nogueira et al. (2007).

O termo reagente de Fenton refere-se ao processo redox, que consiste em uma mistura aquosa de Fe(II) e peróxido de hidrogênio em que ocorre transferência de elétrons entre o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o redutor, que ocorre em meio ácido. Ao final do processo, apesar do ferro não ser um elemento tóxico, os íons presentes podem ser facilmente separados da água residual por precipitação pela elevação do pH, enquanto o peróxido de hidrogênio é consumido durante o processo (PIGNATELLO et al., 2006).

O mecanismo de oxidação de hidrocarbonetos (equações 2 a 5) apresenta a oxidação de compostos orgânicos (RH) pelo radical hidroxila, formando radicais  $\cdot R$ , os quais são altamente reativos e podem também ser oxidados (NEYENS; BAEYENS, 2003).



As espécies de ferro em solução aquosa ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) existem como aquo-complexos. Os íons férricos formados podem decompor  $H_2O_2$  cataliticamente a  $H_2O$  e  $O_2$ , cujos passos são dependentes do pH (Equações 6 a 10), formando íons ferrosos e radicais (RIGG et al., 1954). Nas reações de 7 a 10 nota-se a regeneração do íon ferroso a partir do íon férrico, que reage com o peróxido de hidrogênio e com o radical hidroperoxila ( $HO_2\cdot$ ), dando sustentabilidade ao processo Fenton (NEYENS; BAEYENS, 2003).

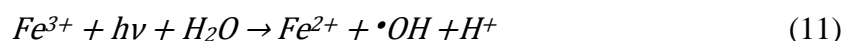


Como pode ser visto na Equação 10,  $H_2O_2$  pode também atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ( $HO_2\cdot$ ), o qual apresenta um menor potencial de redução que  $\cdot OH$ , prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de  $H_2O_2$ , pois neste caso, a concentração de  $Fe^{2+}$  no meio é baixa em relação a  $Fe^{3+}$ , uma vez que a reação entre  $Fe^{3+}$  e  $H_2O_2$  (Equação 6) é muito mais lenta que a decomposição de  $H_2O_2$  na presença de  $Fe^{2+}$  (Equação 1).

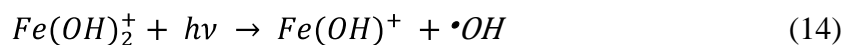
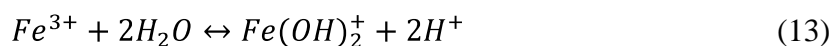
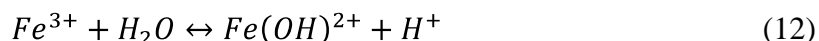


### 2.1.2 Foto-Fenton

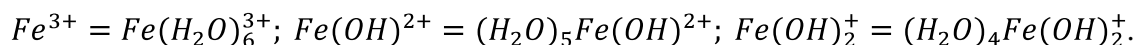
O poder oxidante da reação Fenton aumenta fortemente quando utilizado em combinação com irradiação ultravioleta (UV) ou UV/visível, passando o processo a se chamar foto-Fenton. Atribui-se este aumento da eficiência principalmente a: 1) fotorredução de íons Fe(III) formando íons Fe(II) (Equação 11), os quais reagem novamente com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 1), gerando um ciclo; 2) aumento da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pela absorção de luz UV e 3) fotólise de complexos orgânicos de Fe(III) gerados durante a decomposição.



Além destes fatores, estudos recentes (KIWI et al., 2002; ZHAO, 2004) indicam que o Fe<sup>3+</sup> forma complexos com água (Equações 12 e 13), que por sua vez sofrem fotólise resultando em íons Fe<sup>2+</sup> e liberando um radical hidroxila (Equações 14 e 15):



Em que,



O processo foto-Fenton destaca-se entre os POA que utilizam luz em sua reação porque apresenta a vantagem de ser sensível à luz UV-visível para comprimentos de onda maiores do que 300 nm, possibilitando a utilização de luz solar ou de lâmpadas que emitem UV nesta faixa (ZUO et al., 2005; ANDREOZZI et al., 1999). Ao atingir a superfície do planeta, a radiação solar varia de 280 a 4000 nm, com máximo de intensidade entre 450 e

550 nm (FRÖHLICH; BRUSA, 1981). O emprego da radiação solar em processos de tratamento de efluentes pode reduzir os custos de energia, algo interessante especialmente em países tropicais como o Brasil, onde a incidência de radiação é alta (NOGUEIRA; MODÉ, 2002).

O emprego de processos oxidativos avançados em escala industrial apresenta como principais obstáculos os custos relacionados às fontes de radiação UV (manutenção e consumo de energia elétrica) e aos reagentes químicos. Como no processo Fenton homogêneo deve-se introduzir constantemente ferro na reação porque não pode ser reaproveitado após a separação da solução, isto acarreta altos custos. Assim, se fosse possível a reutilização do catalisador em diversos ciclos de catálise, o processo se constituiria uma alternativa de pré ou pós-tratamento associado aos processos convencionais de tratamento de efluentes (LANGE et al., 2006).

### **2.1.3 Fenton Heterogêneo**

Uma das maiores preocupações do processo Fenton homogêneo é como lidar com íons ferro após o tratamento. Sua remoção por precipitação alcalina tem sido a abordagem comum (NAVARRO et al., 2010). Contudo, efluentes com alta força orgânica que requerem consideráveis quantidades de catalisadores poderiam gerar grandes quantidades de lama de hidróxidos férricos. Há ainda a restrição do pH da reação a ambientes ácidos, pois a solubilidade do  $\text{Fe}^{3+}$  torna-se muito baixa para pH maiores que 3,2 (PIGNATELLO et al., 2006).

A fim de evitar tais limitações, uma das alternativas é imobilizar o ferro em diversos suportes que permitem a sua retenção e visam estabilizá-lo em diversos valores de pH (OVEJERO et al., 2001; GUÉLOU et al., 2003). Desta maneira, pode-se reutilizá-lo, o que dispensa procedimentos de remoção deste metal para ajuste aos limites da legislação impostos para o descarte de efluentes, pois o catalisador é recuperado ao final. Este processo é conhecido como Fenton heterogêneo. (PIRKANNIEMI; SILLANPÄÄ, 2002).

Há diversos estudos na literatura com íons ferro imobilizados em diferentes estruturas, tais como zeolitas (MELERO et al., 2004), argilas (GUO; ALDAHAN, 2005), sílica (BOZZI et al., 2002), carbono ativo (ZAZO et al., 2006), resinas trocadoras de íons

(LIOU et al., 2005) e membranas de nafion (KIWI et al., 2002). Na imobilização de íons ferro pode ser escolhido qualquer suporte capaz de resistir ao ataque oxidativo durante o processo Fenton, sem a perda no rendimento catalítico (NOORJAHAN et al., 2005).

Oliveira et al. (2007) preparou um compósito baseado em  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  e óxidos de ferro que serviu como eficiente catalisador Fenton para oxidação de azul de metileno. Kusic et al. (2006) alcançou completa remoção de fenol em menos de 30 minutos de tratamento ao empregar zeolita FeZSM5 com catalisador em reação foto-Fenton. Também um compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /carbono foi usado como catalisador heterogêneo para reação Fenton e obteve consumo menor de peróxido de hidrogênio do que o requerido no processo Fenton homogêneo (DANTAS et al., 2006).

Os catalisadores de ferro sólido em POAs podem sofrer alguma desativação, resultado da liberação de espécies ativas de catalisadores. Agregados de óxidos de ferro fora da estrutura, retidos à superfície apenas por fracas ligações de Van der Waals, facilmente liberam-se em fases líquidas durante a reação. Ao contrário, os cátions de ferro incorporados à estrutura, atadas por ligações covalentes, são estáveis à liberação. O ambiente das espécies de ferro nos catalisadores está estreitamente relacionado à estratégia de síntese e diferentes ambientes das espécies de ferro coexistem nos materiais sintetizados.

A estabilidade dos catalisadores depende fortemente das condições de reação, que incluem temperatura de reação, pH da solução, tempo de reação, concentração de oxidante e composição de poluentes. Como a liberação de espécies ativas é um problema comum em reações de oxidação em fase líquida, a compreensão da natureza de tais liberações é vital para o desenvolvimento de catalisadores mais estáveis (XU et al., 2007). Assim convém estudar a estabilidade do catalisador preparado neste trabalho, que consiste de ferritas de cobalto substituído por manganês.

## 2.2 FERRITAS

### 2.2.1 Estrutura

As ferritas são óxidos cerâmicos que exibem uma magnetização permanente, denominada ferrimagnetismo. Podem apresentar diferentes estruturas cristalinas, composição e aplicação. As estruturas de cristalização são do tipo espinélio, gama e hexagonal (CALLISTER JUNIOR, 2008). Ferritas espinélio são importantes tecnologicamente há longo tempo para indústrias de microonda, fitas digitais de alta velocidade e gravação em disco (GAJBHIYE; BALAJI, 2002).

As ferritas atraem interesse por causa dos efeitos de superfície (grande razão de superfície por volume) e de confinamento quântico (propriedades dependentes do tamanho) (NASERI et al., 2011), e também porque oferecem oportunidade de compreender teoricamente as interações em nanoescala (UPADHAYAY et al., 2001). Esses materiais encontram grande número de aplicações tecnológicas, muito utilizados em ímãs permanentes, dispositivos eletrônicos e na produção de catalisadores (SIMÕES et al., 2009). As aplicações mais promissoras se encontram em diagnósticos médicos, liberação controlada de remédios e sensores (GARCÍA-CERDA et al., 2006).

As ferritas espinélio são uma classe de compostos com fórmula geral representada por  $AB_2O_4$ . A estrutura apresenta sistema cristalino cúbico com arranjo compacto composto por oito  $AB_2O_4$  (Figura 1, a), em que A representa íons metálicos divalentes, B íons metálicos trivalentes e O íons de oxigênio. Os átomos ocupam os seguintes sítios cristalográficos, ilustrados na Figura 1: sítios tetraédricos (b), com 8 íons metálicos A e/ou B; sítios octaédricos (c), com 16 íons metálicos A e/ou B; vértices dos tetraedros e octaedros, com 32 íons de oxigênio (LEE, et al., 1995).

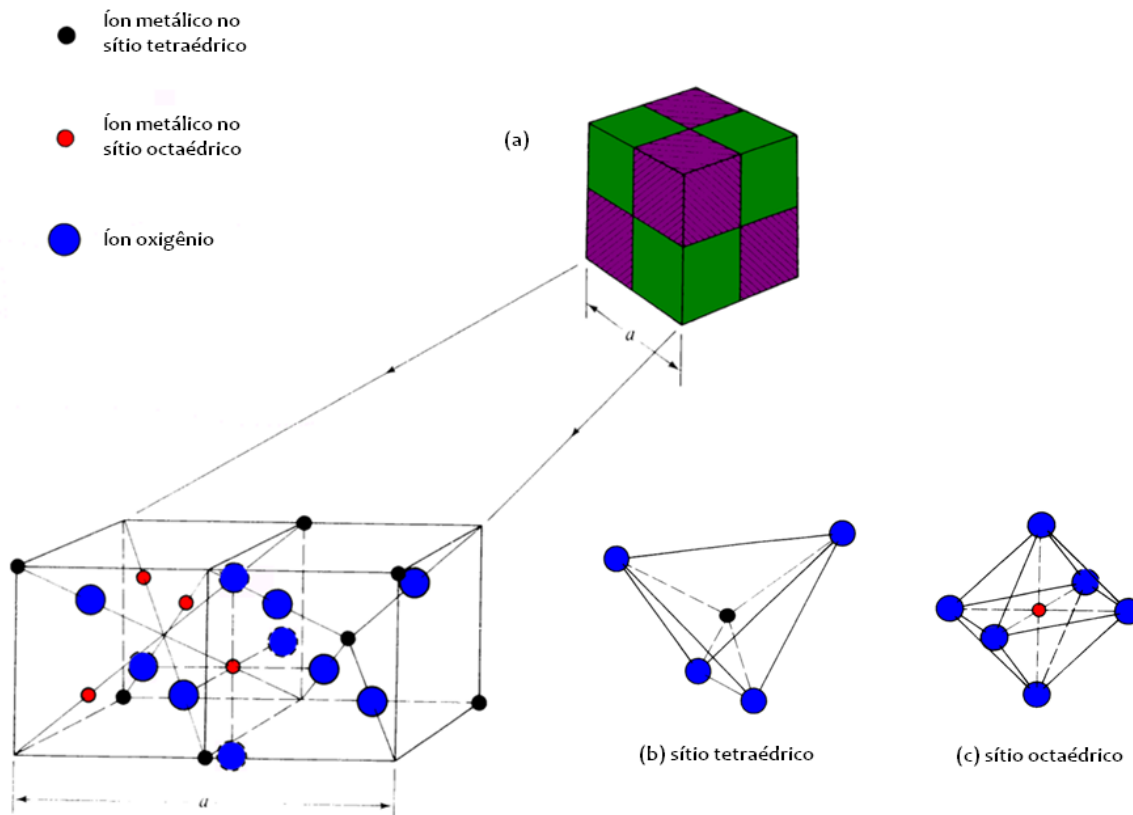


Figura 1 - Célula unitária da estrutura espinélio com oito  $AB_2O_4$ , com a alternância entre os sítios tetraédricos e octaédricos (CULLITY, 1972)

Definem-se três tipos de espinélio, segundo a distribuição dos íons metálicos (cátions) (SAHU et al., 2003):

- Espinélio normal, com A nos sítios tetraédricos e B nos sítios octaédricos. Pode ser representado por  $A[B_2]O_4$ ;
- Espinélio inverso, com A e B ocupando igualmente os sítios octaédricos e B, os sítios tetraédricos. Pode ser representado por  $B[AB]O_4$ ;
- Espinélio parcialmente inverso ou intermediário, em que a quantidade de A que ocupa os sítios octaédricos fornece o grau de inversão, podendo ser representado por  $B_{1-a}A_a[A_{1-a}B_{1+a}]O_4$ .

A distribuição dos cátions nos sítios intersticiais é determinada pela “energia preferencial pelos sítios octaédricos” (OSPE), estimada a partir de dados termodinâmicos. A Tabela 1 apresenta tais valores para cátions nas ferritas espinélio. Convencionalmente, a

preferência pelos sítios tetraédricos é indicada por valores positivos. Portanto, quanto mais negativa o valor de OSPE, mais fortemente será a preferência pelos sítios octaédricos.

Tabela 1- Energia preferencial pelos sítios octaédricos para cátions nas ferritas espinélio (AMIN; NEWNHAM, 1992)

Cátion	OSPE (Kcal/mol)	Sítio preferencial
Al <sup>3+</sup>	-18,6	Fortemente octaédrico
Cd <sup>2+</sup>	10	Fortemente tetraédrico
Co <sup>2+</sup>	-7,06	Octaédrico
Cr <sup>3+</sup>	-37,7	Fortemente octaédrico
Cu <sup>2+</sup>	-15,2	Fortemente octaédrico
Fe <sup>2+</sup>	-4,0	Octaédrico
Fe <sup>3+</sup>	~0,0	Tetraédrico ou octaédrico
Mg <sup>2+</sup>	-1,5	Octaédrico
Mn <sup>2+</sup>	~0,0	Tetraédrico ou octaédrico
Ni <sup>2+</sup>	-2,06	Octaédrico
Ti <sup>4+</sup>	1~2	Tetraédrico
V <sup>3+</sup>	-12,8	Octaédrico
Zn <sup>2+</sup>	4	Fortemente Tetraédrico

A mudança ou substituição parcial na identidade do cátion divalente M<sup>2+</sup> em partículas MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> podem variar as propriedades magnética e elétrica, enquanto mantêm a estrutura cristalina básica (YÁÑEZ-VILAR et al., 2009). Mesmo um pequeno desvio na estequiometria composicional afeta as propriedades (THAKUR; SINGH, 2003). Além disso, as propriedades magnéticas destes sistemas também são governadas pela distribuição dos cátions em diferentes sítios, ainda que a composição química permaneça a mesma.

Porém muitas das propriedades necessárias para as aplicações das ferritas não são completamente definidas pela sua composição química e estrutura cristalina, mas requerem conhecimento e controle dos parâmetros de sua microestrutura (UPADHYAY et al., 2001). Como tais parâmetros são governados pela rota de síntese escolhida, a seleção de um processo apropriado é a chave para obter ferritas de boa qualidade.

### 2.2.2 Rotas de síntese

As propriedades magnéticas das ferritas, tais como a permeabilidade, coercitividade, perdas por histerese e corrente parasita, dependem fortemente de sua microestrutura, ou seja, do contorno de grão, do seu tamanho médio de partícula e de sua porosidade. A microestrutura pode ser controlada pela variação no processamento, isto é, preparação do pó, calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo, atmosfera) (SILVA et al., 2006).

Geralmente as ferritas são processadas pelo método cerâmico convencional, que parte da mistura dos óxidos mediante moagem de alta energia (AZADMANJIRI, 2007). Esse método de síntese de cerâmicas requer altas temperaturas de processamento que excedem 1300 °C, o que conduz a microestruturas com partículas de tamanhos micrométricos, pois a estas temperaturas ocorre o fenômeno da migração de contornos de grão. O produto final ainda pode apresentar pouca homogeneidade e a presença de fases não desejadas (SIMÕES et al., 2009).

No intuito de melhorar as características das ferritas, métodos químicos têm sido investigados nestes últimos anos, pois permitem um controle mais eficiente das características físicas e químicas, conferindo aos pós resultantes alta reatividade, controle rígido da estequiometria, boa sinterabilidade e um bom controle do tamanho de partículas e aglomerados. Métodos químicos para a preparação de ferritas espinélio incluem hidrotérmico, co-precipitação e “freeze-drying” (congelamento a vácuo). Alguns desses métodos, como citrato precursor e sol-gel, empregam baixas temperaturas de reação, de forma que as partículas podem ser sintetizadas de maneira a aproximar de densidades teóricas com microestruturas uniformes (SANKARANARAYANAN; SREEKUMAR, 2003).

O método citrato precursor, também chamado Pechini (SPRAGUE ELECTRIC COMPANY, 1967), objetiva a imobilização de íons metálicos em uma rígida rede polimérica. A formação dos complexos de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, metais de transição e até mesmo não metais, ocorre com a adição de agentes queladores bi ou trivalentes como ácido cítrico. Um poliálcool como o etileno glicol é acrescentado para estabelecer ligações entre os quelatos pela reação de esterificação (GIMENES, 2005).

Há variações do método Pechini relacionadas principalmente a agentes queladores alternativos. Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é empregado apresentando bi, tri, tetra, penta ou mesmo hexavalência conforme o pH do meio. A utilização de alcoóis polivinílicos (PVA) não necessita de subsequente esterificação. Entretanto, o uso de sínteses similares ao método Pechini sem adição de poliálcoois para polimerização tendem a exibir morfologia irregular e tamanhos de partículas superiores à síntese com poliálcoois. A maioria das sínteses envolvendo o método Pechini usa ácido cítrico como agente quelador de metais e etileno glicol como o poliálcool (CUSHING et al., 2004).

As vantagens do processo Pechini são sua simplicidade, utilização de materiais de baixo custo, baixa temperatura de síntese, produção de microestrutura fina e homogeneidade. Além disso, o método é considerado ambientalmente correto e oferece possibilidade para produção em larga escala (MOHAMED et al., 2010).

A principal desvantagem desta rota de síntese consiste na perda de controle sobre o tamanho, forma e morfologia das partículas. Estas são geralmente esféricas ou quase esféricas e espera-se alguma agregação. Algum controle sobre o tamanho das partículas é alcançado pela variação da temperatura de calcinação. O método é relativamente limitado para a síntese de óxidos, pois não foram encontrados na literatura aplicação para sulfetos e carbonetos (CUSHING et al., 2004).

No método Pechini, primeiramente ocorre a quelação do cátion metálico pelo deslocamento eletrônico da hidroxila (OH), dado o caráter ácido dos prótons no grupo -COOH. Estes quelatos sofrem reação de poliesterificação quando submetidos a aquecimento em etilenoglicol, resultando em uma resina poliéster com cátions distribuídos uniformemente. A estabilização do complexo é devido à forte condensação que envolve dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxílico (Figura 2). O complexo altamente estável permite que diferentes cátions metálicos misturem-se em nível molecular na solução precursora. Após eliminação da matéria orgânica, em atmosfera oxidante, há a formação das cerâmicas (GIMENES, 2005).



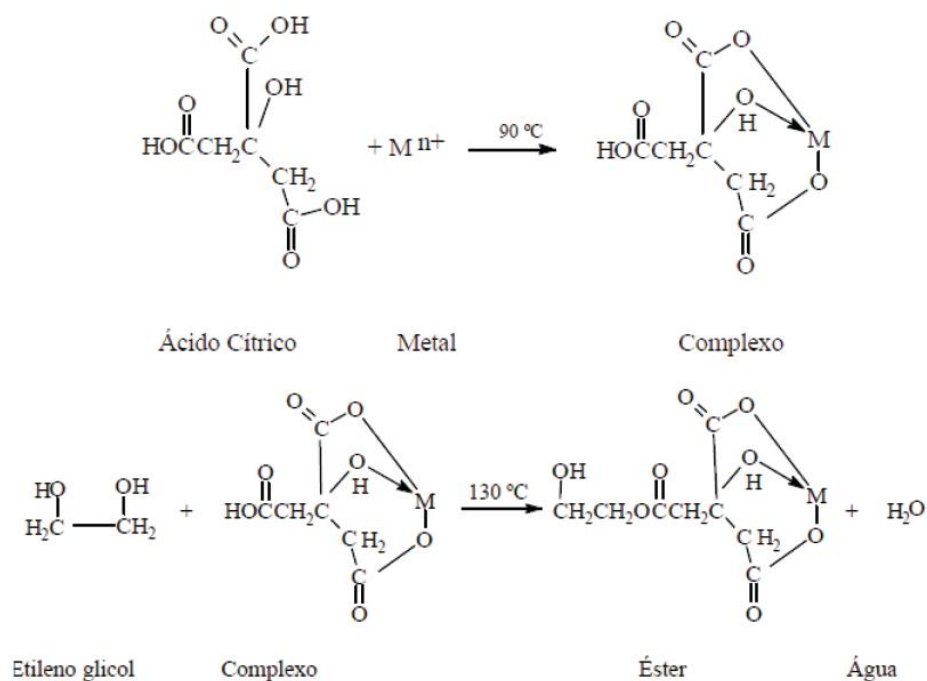


Figura 2 - Principais reações envolvidas no método Pechini (GRIGOR'EVA; GOLUBEVA, 1975)

### 2.2.3 Ferrita de cobalto

A ferrita de cobalto é um material magnético que tem uma alta coercitividade, magnetização de saturação moderada, alta performance eletromagnética e fotomagnetismo (CALERO-DDELIC; RINALDI, 2007). Além disso, apresenta elevada anisotropia magnetocristalina cúbica, alta temperatura de Curie ( $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), excelente estabilidade química, dureza mecânica, resistência ao desgaste e isolamento elétrico (CHUNHUA YAN, 1999).

Comparado a partículas de tamanho micrométrico convencionais, a ferrita de cobalto exibe propriedades magnéticas, de luminescência e mecânica superiores. Essas propriedades a fazem candidata promissora a gravações em discos digitais de alta densidade, fluídos magnéticos, condutores magnéticos de remédios, aplicações médicas, aparelhos de microondas, dispositivos magnético-óticos, sensores, aplicações de alta frequência e catálise (VARMA et al., 2008).

A estrutura de espinélio  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada. Devido ao fato do íon divalente Co ter preferência pelos sítios octaédricos,

atribui-se ao óxido ferro-cobalto a forma de espinélio inverso, representada pela notação  $\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ .

As propriedades magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dependem fortemente do tamanho e forma das partículas, que estão relacionadas ao método de preparação. Várias técnicas de preparação foram empregadas para produzir partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : co-precipitação química, microemulsão, sol-gel, hidrotérmico, método orgânico precursor, moinho de bolas, hidrólise forçada em meio poliol, sonoquímico e síntese complexométrica (MOHAMED et al., 2010).

García-Cerda e Montemayor (2005) obtiveram ferrita de cobalto ao empregar o método do citrato precursor para temperaturas entre 600 e 1000 °C. Varma et al. (2008), ao sintetizar ferritas de cobalto pelo mesmo método, observaram formação da fase espinélio para a temperatura de 300 °C. Duong et al. (2007) sintetizou um compósito 50% de ferrita de cobalto (e 50% de  $\text{BaTiO}_3$ ) pelo método citrato precursor. Este material exibiu efeito magnetoelétrico, no qual se torna magnetizado em um campo elétrico e polarizado eletricamente quando sujeito a campo magnético.

#### 2.2.4 Ferrita de manganês

Um importante ponto na síntese de ferritas de manganês é a habilidade de obter um produto de fase pura para estrutura espinélio, uniforme em composição e estrutura. A formação de fases puras é influenciada negativamente pela oxidação de  $\text{Mn}^{2+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$ , que ocorre rapidamente em temperaturas acima de 900°C. Uma maneira de prevenir o processo  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  é pela redução da temperatura de síntese, pois a oxidação do manganês é mais provável de ocorrer em temperaturas próximas a 900 °C (IVANOVSKAYA et al., 2009).

Este processo pode ser acompanhado pela redução do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  e a redistribuição de cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio. O ferro apresenta número de oxidação +2 e +3 nos óxidos. A fase  $\alpha$ -hematita, que exhibe a fórmula química  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , corresponde ao ferro na forma  $\text{Fe}^{3+}$  (CHIANG, 1997).

Amostras de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,35; 0,5; 0,65$  e  $1$ ) foram obtidas pela rota da precipitação hidrotérmica por Upadhyay et al. (2001), com uso de amônia aquosa em pH 9 e temperatura de  $180^\circ C$ . A composição  $MnFe_2O_4$  apresentou segregação de  $Fe_2O_3$ .

Naseri et al. (2011) empregaram o método de tratamento térmico para a preparação de partículas de ferrita de manganês. As temperaturas de calcinação do pó foram conduzidas em ar a  $450, 500, 550$  e  $600^\circ C$ . Houve a segregação de  $\alpha$ -hematita somente para a temperatura de  $600^\circ C$ . Ao utilizar o mesmo método, Lick e Soria (2009) obtiveram espinélio  $MnFe_2O_4$  calcinado a  $805^\circ C$ . Eles relataram pequena formação de fase bixbyite ( $Mn_2O_3$ ).

Xi et al. (2004) sintetizaram ferritas mistas de Mn-Zn com fase pura espinélio calcinadas em ar a temperatura superiores a  $1100^\circ C$ . Foi empregado o método da coprecipitação em reagentes obtidos de baterias descartadas. Partículas de  $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$  foram sintetizadas por Thakur e Singh (2003) pelo método do citrato precursor, calcinadas em temperaturas de  $500^\circ C$ . As amostras obtidas apresentavam apenas a fase de estrutura espinélio sem presença de outras fases.

### 2.2.5 Ferrita Mn-Co

Partículas de  $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) foram preparadas por Kambale et al. (2010) por uma rota de auto-combustão. Os estudos revelaram partículas estáveis em temperaturas superiores a  $620^\circ C$  e que a composição  $Co_{0,7}Mn_{0,3}Fe_2O_4$  apresentou as melhores propriedades magnéticas.

Choi et al. (2009) obtiveram ferritas de cobalto dopadas com manganês de alta magnetização e baixa coercitividade, ao utilizarem método de síntese de decomposição térmica. Msomi et al. (2011) obtiveram partículas de  $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  em temperaturas de reação de cerca de  $200^\circ C$  pelo método glico-térmico. Observaram que o aumento do conteúdo de Mn resulta em partículas de tamanhos menores.

No presente trabalho, ocorreu a investigação de ferritas mistas de cobalto e manganês porque Costa et al. (2006) constataram que tanto as ferritas  $Co_xFe_{3-x}O_4$  como  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  apresentaram-se como eficientes catalisadores Fenton na degradação de moléculas orgânicas, sem contudo estudar o efeito combinado de ambos os metais na ferrita

enquanto catalisador. A escolha o método do citrato precursor para a síntese das ferritas neste trabalho se baseou na simplicidade da técnica e possibilidade de obter pós nanométricos a baixas temperaturas. Optou-se pela rota do citrato precursor com calcinação em atmosfera oxidante, porém restringindo as temperaturas a inferiores a 900 °C, com a finalidade de evitar a possível oxidação do Mn, conforme indica o trabalho de Ivanovskaya et al. (2009).

### 2.2.6 Ferritas como catalisadores

Constituem-se catalisadores substâncias que aumentam a velocidade de uma reação química de forma a reduzir a energia de ativação. Isso ocorre pela formação de pontos que propiciam a reação, menos energéticos, sem que haja modificação dos parâmetros termodinâmicos. Uma reação catalítica típica envolve a adsorção do reagente sobre a superfície do catalisador, o re-arranjo das ligações e a desorção dos produtos. Em geral, o catalisador permanece inalterado ao final do processo catalítico (ATKINS; DE PAULA, 2004).

Catalisadores heterogêneos feitos de nanopartículas exibem alta atividade catalítica derivada de sua grande área superficial externa. Em tais catalisadores, a taxa final do processo catalítico é determinado não apenas pelas propriedades intrínsecas do catalisador, mas também pelos caminhos de transferência de massa do suporte, ou seja, sua fácil acessibilidade aos sítios ativos (baixa resistência difusional) (VÁLDES-SÓLIS, 2007).

A utilização de ferritas como catalisadores do processo Fenton mostra-se uma alternativa interessante. A combinação com diferentes metais na estrutura pode gerar efeitos sinérgicos, o que melhoraria as propriedades catalíticas. Além disso, devido à interação com campo magnético externo, podem ser recuperadas ao final do processo (Figura 3). Desta maneira, evita-se a presença de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  no efluente, sem a necessidade de qualquer tratamento adicional. (NOGUEIRA et al., 2007).

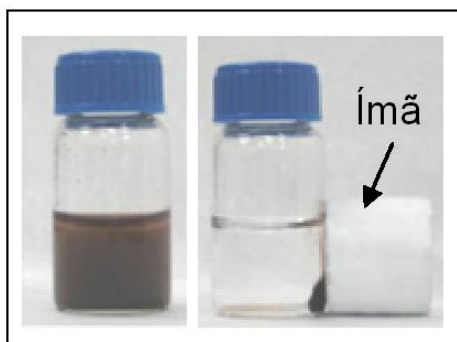


Figura 3 - Separação magnética de nanopartículas de um meio líquido (adaptado de VALDÉS-SOLÍS et al., 2007b)

Aquino et al. (2010) empregou nanopartículas de dióxido de titânio (forma anatase) encapsuladas em ferritas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) como catalisador para foto-degradação de corantes azo. Deste modo, como a magnetita possui atividade magnética, o nanocompósito pôde ser capturado ao final do processo pela aplicação de campo magnético. Os autores obtiveram a remoção da coloração e melhoraram a biodegradabilidade do efluente, porém sem mineralizá-lo.

Ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) encapsuladas em partículas de mesoporos de carbono foram usados como reagente Fenton por Valdés-Solís et al. (2007a), mas a degradação do composto alvo não foi mencionada. Li et al. (2007) empregou óxido de ferro para degradar bifenoil A (BPA), com taxas superiores ao processo Fenton homogêneo. Nanopartículas de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) serviram como catalisador eficiente na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como mostrou Váldez-Sólis et al. (2007b), que exibiram boa performance sob vasta faixa de pH e diversas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$

Assim, o presente trabalho consistiu na aplicação de ferrita mista de Co e Mn em processo foto-Fenton na degradação de um efluente fenólico aquoso. Foi usado um reator foto-químico com agitação mecânica, com o emprego de lâmpada fluorescente como fonte de radiação UV. Os experimentos possibilitaram estudar a eficácia das ferritas na degradação do fenol e determinar as condições ótimas dos reagentes utilizados.

## 2.3 FENOL

O fenol é um poluente comum em efluentes gerados em diversas operações de indústrias químicas como o refino de petróleo, produção de papel, celulose e pesticidas. O estudo da degradação do fenol utilizando diferentes métodos de tratamento de efluentes tem sido realizado por vários pesquisadores, conforme apresentado pela revisão feita por Benitez et al. (2000), uma vez que ele é um composto representativo, constituindo-se base de referência quando se pretendem testar novos tratamentos de água contaminada com compostos orgânicos.

Composto orgânico sólido, de coloração incolor a rosa claro e solúvel em água, o fenol apresenta fórmula molecular  $C_6H_5OH$  (Figura 4) e possui grupo hidroxila (-OH) ligado diretamente ao carbono do anel aromático. Apesar de possuir um grupo -OH característico de um álcool, a molécula tem fracas tendências a perder o íon  $H^+$  do grupo hidroxila. Disto resulta o altamente solúvel ânion fenolato  $C_6H_5O^-$ , também chamado ânion fenóxido. Assim, o fenol recebe os nomes de hidroxibenzeno, fenol comum, ácido carbólico ou ácido fênico (MCMURRY, 2006).

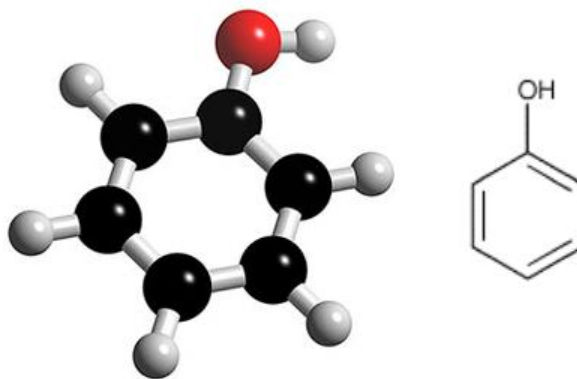


Figura 4 - Representação estrutural da molécula de fenol (HARRISON, 2011)

Os fenóis e seus derivados aparecem nas águas naturais através das descargas de efluentes industriais. Indústrias de processamento de borracha, colas e adesivos, resinas impregnantes, componentes elétricos (plásticos) e as siderúrgicas, entre outras, são responsáveis pela presença de fenóis nas águas naturais (CETESB, 2009). São considerados importante classe de contaminante aquático devido à sua toxicidade, persistência e bioacumulação nos organismos aquáticos (KEITH; TELLIARD, 1979).

Existem diversas aplicações práticas para o fenol, tais como: desinfetantes; resinas e polímeros; síntese de aspirina e de outros medicamentos. Além disso, numerosos derivados do fenol estão difundidos na natureza, entre eles o eugenol e o isoeugenol, que constituem essências de cravo e noz moscada. Possui ação cáustica e apresenta excelente ação germicida e bactericida (coagula as proteínas das bactérias), por isso utilizado como anti-sépticos e desinfetantes (FELTRE, 2004).

Os fenóis são tóxicos ao homem, aos organismos aquáticos e aos microorganismos que tomam parte dos sistemas de tratamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais. No Estado de São Paulo, efluentes fenólicos devem sofrer tratamento na própria unidade industrial, de modo a reduzir o índice de fenóis para menos de 5,0 mg/L, antes de serem lançados rede pública de coleta de esgotos. O índice de fenóis constitui também padrão de emissão de esgotos diretamente no corpo receptor (ex. rios), sendo estipulado o limite de 0,5 mg/L tanto pela legislação do Estado de São Paulo quanto pela Legislação Federal (CETESB, 2009).

O fenol é carcinogênico, corrosivo, irritante das membranas mucosas, e quando ingerido, inalado ou absorvido pela pele pode ser fatal (UNESP, 2011). Entre as patologias causadas pelo fenol à biota aquática, destaca-se a inflamação das brânquias, a intoxicação das células do sistema nervoso central, a presença de hemorragia interna e a degradação do fígado (MAIA et al., 2001).

A oxidação fotoquímica do fenol geralmente envolve uma série complexa de reações, sendo o ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ) é um dos principais subprodutos do processo Fenton aplicado ao fenol (NAVARRO et al., 2010). Assalin et al. (2006) ressalta que a formação de alguns subprodutos da oxidação do fenol leva a um aumento de toxicidade. Isto demonstra que a completa mineralização do composto é desejada não apenas para garantir a destruição do poluente, mas também para evitar que compostos mais tóxicos sejam formados em função do tratamento aplicado.

O fenol é o componente modelo comumente usado em aplicações de diferentes processos oxidativos avançados como um método de tratamento (VICENTE et al., 2002). Zhao et al. (2004) e também Moreno et al. (2007) utilizaram carbono ativo para a sua degradação.

Kavitha e Palanivelu (2004), Maciel et al. (2004) e Navarro et al. (2010) empregaram com sucesso o processo foto-Fenton para tratamento de efluente contaminado por fenol. O efeito catalítico do íon  $Mn^{2+}$  na degradação de fenol foi evidenciado por Assalin et al. (2006), com a utilização de ozônio e  $MnCl_2$ . Neste caso, notou-se a vantagem da redução do consumo de ozônio, fonte de radical hidroxila, em relação a métodos tradicionais.

Yu et al. (1996) obtiveram bons resultados de degradação de fenol catalisada por ferrita espinélio de cádmio. Xu et al. (2007) estudaram a atividade da ferrita mista de zinco e alumínio na catálise do fenol. No presente trabalho utilizou-se o fenol como poluente orgânico modelo, por se tratar de efluente industrial comum na região de Itajubá.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SÍNTESE DAS FERRITAS

Os pós de ferrita de manganês e cobalto foram preparados pelo método Pechini com diferentes composições e calcinados a diferentes temperaturas em forno mufla, sob atmosfera oxidante, por período de 2h. As temperaturas selecionadas foram de 400, 650 e 800° C (Figura 5), tendo em vista obter diferentes graus de cristalinidade da ferrita e se evitar a oxidação do manganês. As composições almejadas das ferritas  $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  apresentaram o valor de x para o manganês variando 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1.

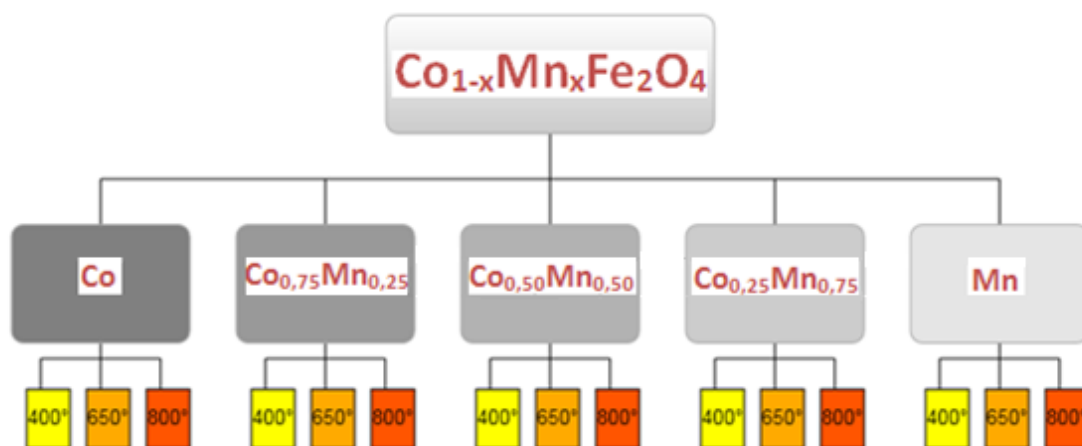


Figura 5 - Esquema das diferentes composições e temperaturas de calcinação aplicadas às ferritas

Os reagentes químicos utilizados para a preparação inicial das ferritas são listados na Tabela 2:

Tabela 2 – Reagentes utilizados para o preparo das ferritas de cobalto e manganês

Reagente	Fórmula Molecular	Pureza (%)	Fabricante
nitrato de manganês	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	97,0	Sigma-Aldrich
acetato de cobalto	$(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$	99,0	Synth
nitrato de ferro	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98,0	Vetec
ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5	Synth
etileno glicol	$C_2H_4(OH)_2$	99	Chemco

Pesaram-se estes materiais em proporções estequiométricas. Para a preparação das amostras, dissolveram-se nitratos de ferro e manganês e acetato de cobalto em água destilada, mantidos sob agitação magnética em temperatura de 90 °C até a obtenção de solução clara e viscosa. Em seguida, acrescentou-se o ácido cítrico na proporção de 4 mol para cada mol de metal (total). Então, houve a adição de etileno glicol na proporção molar de 8:1 (metais), permanecendo em aquecimento de 130 °C por período de 24 h.

A oxidação da matéria orgânica dos citratos precursores foi conduzida em forno com circulação forçada de ar a 400 °C durante 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O material resultante foi desaglomerado em almofariz, separados em partes iguais em relação à massa e acondicionados em cadinhos para permitir contato entre o pó e a atmosfera oxidante. Então, foi calcinado nas temperaturas selecionadas. Amostras dos pós cerâmicos de ferritas foram coletadas e submetidas às análises de: difração de raios X, térmica, caracterização magnética, microscopia eletrônica de varredura e área superficial (Figura 6).

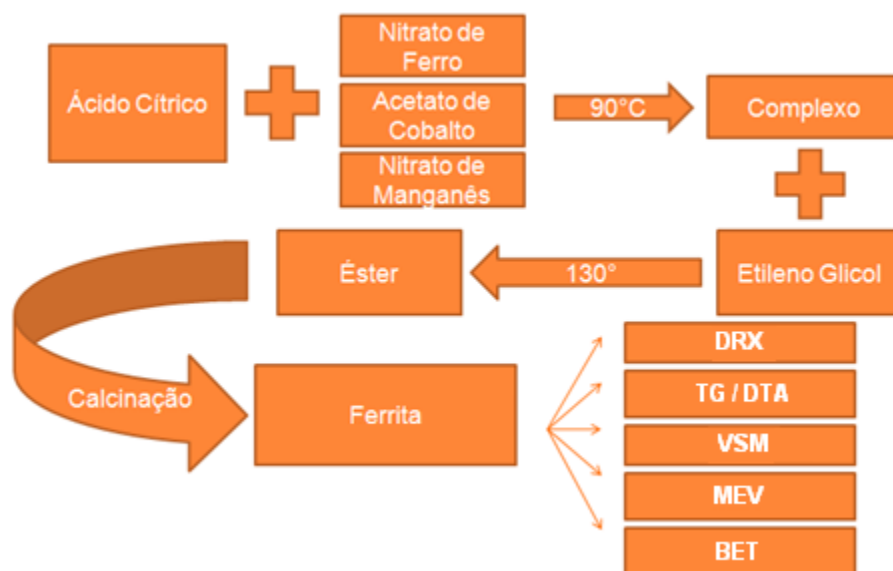


Figura 6 - Fluxograma do processo de obtenção das ferritas por método Pechini e caracterização

### 3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X em policristais é muito utilizada para identificação e caracterização de compostos cristalinos. Informações como as fases presentes, tamanho das partículas e alguns parâmetros estruturais como geometria de rede, orientação de um simples cristal e defeitos podem ser obtidos. Quando raios X de comprimento de onda bem determinados difratam em um cristal desconhecido, a medida dos ângulos de difração dos raios emergentes podem elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina (CULLITY, 1978).

Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raio X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja  $n \lambda = 2 d \text{ sen } \theta$  apresentada na Figura 7, em que  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) (VAN VLACK, 1984).

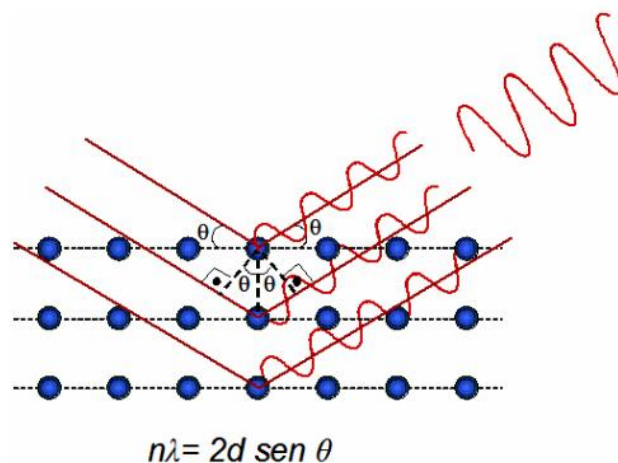


Figura 7 - Difração de raios X por um cristal e equação de Bragg (KLUG; ALEXANDER, 1974)

O feixe difratado pode ser expresso por picos registrados num difratograma. O padrão difratométrico pode ser observado como uma coleção de perfis de reflexões, cada qual com sua altura de pico, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A

intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg,  $I_{hkl}$ . As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular ( $2\theta$ ) ou a distância interplanar ( $d$ ) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, que permite a sua identificação pelas posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.

Os pós de ferritas, após calcinados às temperaturas estipuladas, foram submetidos às análises de difração de raios X feitas no Laboratório de Análises Cristalinas e Cristalografia do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Os difratogramas de raios X foram feitos em um difratômetro com anodo rotatório da marca Rigaku, modelo Rint 2000, empregando as condições experimentais de radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , tempo de contagem por ponto de 0,1s, tensão do filamento 42kV e passo de  $0,02^\circ$ .

Os dados foram comparados aos padrões do International Center for Diffraction Data (JCPDS) empregando um programa computacional que permite a comparação visual entre o difratograma com os padrões já estabelecidos na literatura. Assim, a análise cristalográfica realizada levou em consideração aspectos qualitativos das fases cristalinas presentes.

### 3.3 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica engloba um grupo de técnicas nas quais uma propriedade da amostra é analisada em função do tempo ou temperatura, enquanto ela é aquecida ou resfriada, em uma atmosfera específica, numa proporção fixa de mudança de temperatura ou temperatura constante. As resinas precursoras das ferritas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA).

A termogravimetria é a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperaturas. O registro é a curva termogravimétrica ou curva TG, que permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, dos intermediários e sobre a composição dos resíduos.

A análise térmica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância analisada e o material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetido a uma taxa constante de aquecimento até uma dada

temperatura. O registro fornece a curva térmica diferencial, em que as reações endotérmicas tem suas curvas voltadas para cima, enquanto as exotérmicas, para baixo. A temperatura deve ser colocada na abscissa com valores crescentes da esquerda para a direita (HAINES, 2002).

As análises foram feitas no laboratório de análise térmicas (do LIEC - departamento de Tecnologia) no Instituto de Química de Araraquara. As condições de análise empregadas para a caracterização (TG) foram atmosfera oxidante (50 % O<sub>2</sub> - 50 % N<sub>2</sub>) com um fluxo de oxigênio de 40 mL por minuto em cadinho de alumina, taxa de aquecimento de 10 °C por minuto variando a temperatura entre 20 e 1200 °C.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Os pós das ferritas calcinados nas diferentes temperaturas foram submetidos a caracterização magnética. As amostras foram pesadas e acondicionadas em filme de teflon®. Em seguida, colocadas no porta-amostra para serem analisadas em magnetômetro de amostra vibrante (VSM), da marca LakeShore (Westerville, Ohio, USA), do Laboratório de Caracterização Magnética da Unifei – Itajubá, sob a condição de um campo magnético externo aplicado de (-15 kG a +15 kG) por tempo de aproximadamente 20 minutos e temperatura ambiente.

O equipamento gerou dados na forma de curvas de histerese. A histerese magnética é um fenômeno observado sobretudo em materiais ferromagnéticos, para os quais a curva de desmagnetização não é igual à de magnetização. Isto pode ser visto no gráfico da Figura 8, com a variação da magnetização (B) em função do campo magnético aplicado (H) que, a partir das curvas formadas, fornecem a magnetização de saturação (1) e o campo coercitivo (2).

A magnetização de saturação (M<sub>s</sub>), ou a saturação magnética, é o resultado do alinhamento dos dipolos magnéticos dos átomos ou íons, em relação ao campo magnético aplicado externamente. Com a aplicação de um campo magnético externo em certos materiais, os dipolos magnéticos desse material tendem a se alinhar na mesma direção e sentido do campo aplicado, levando a um alinhamento máximo. Este máximo alinhamento denomina-se magnetização de saturação.

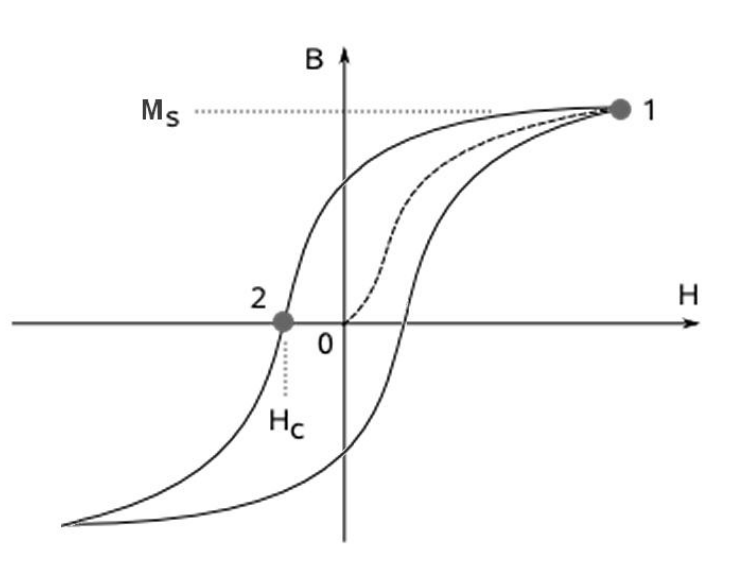


Figura 8 - Curva de histerese para um material ferromagnético, inicialmente não magnetizado, pela variação da magnetização ( $B$ ) em função do campo magnético ( $H$ ), com destaque para os pontos de magnetização de saturação (1) e campo coercitivo (2), adaptado de Blas del Hoyo (2005)

Por outro lado, a coercitividade ( $H_c$ ), ou campo coercitivo, de um material corresponde à intensidade do campo magnético necessária para reduzir a magnetização deste material a zero após ter alcançado a saturação. Ela relaciona-se à anisotropia do cristal, que é devida à contribuição do orbital-spin. Transformadores, motores e geradores de corrente alternada necessitam de materiais com alta magnetização de saturação e a menor coercitividade possível (CALLISTER JUNIOR, 2008).

### 3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x). As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a

variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo.

A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. Então, o feixe de elétrons interage com a superfície da amostra e provoca uma série de irradiações, tais como: elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, elétrons auger, fótons e raios X. Estas informações podem ser captadas por detectores e assim fornecer informações da topografia, composição ou cristalografia do material, com aparência tridimensional e resolução da ordem de 1 a 5 nm (CALLISTER JUNIOR, 2008).

As imagens geradas por detectores de elétrons secundários possibilitaram observar a morfologia e a microestrutura do pó de composição  $Mn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$ . Também foi realizada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) desta amostra, que fornece o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados. Para as análises MEV e EDS utilizou-se o microscópio Shimadzu, modelo SS-550, do Complexo Laboratorial de Biomateriais da Universidade Federal de Itajubá.

O procedimento operacional consistiu na deposição de pós cerâmicos da ferrita  $Mn_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$  sobre fitas de carbono. O substrato foi colado no porta amostra e recebeu uma camada de ouro por sputering durante 3 min.

### 3.6 ÁREA SUPERFICIAL DOS PÓS

A área superficial específica ( $S_{BET}$ ) de um catalisador determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, e foi determinada pela teoria BET (WEBB; ORR, 1997). Esta teoria é utilizada como método padrão de determinação de área superficial em sólidos, utilizando  $N_2$  como adsorbato a 77 K (GONZÁLEZ-GARCÍA et al., 2004). As medições necessárias são levadas a cabo com o catalisador encerrado numa câmara (num banho de nitrogênio líquido) onde se admite a entrada de quantidades conhecidas de nitrogênio gasoso.

O método baseia-se na determinação da quantidade de um gás inerte, requerido para formar uma camada mono molecular sobre a superfície do catalisador a uma temperatura constante. Então, a área superficial do catalisador é proporcional à área a ser ocupada por cada molécula de gás em condições determinadas (SHAW, 1996). O volume da monocamada ( $V_m$ ) é utilizado no cálculo da área superficial específica a partir da área ocupada por uma molécula de adsorbato com a fórmula:

$$S_{BET} = V_m \times N \times w \quad (16)$$

Em que:

N = Número de Avogadro;

w = área ocupada por uma molécula de adsorbato (para o nitrogênio, w = 0,162 nm<sup>2</sup> por molécula).

A teoria BET possibilita determinar o tamanho de partículas por meio da seguinte equação (REED, 1995):

$$D_{BET} = 6/D_t S_{BET} \quad (17)$$

Em que:

$D_{BET}$  = diâmetro esférico equivalente ( $\mu\text{m}$ );

$D_t$  = densidade teórica ( $\text{gcm}^{-3}$ );

$S_{BET}$  = área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ).

As medidas de área de superfície específica dos pós secos de ferrita foram feitas em um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2000, utilizando N<sub>2</sub> como gás de adsorção, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da Unesp - Araraquara.

### 3.7 EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO

Os experimentos de foto-catálise foram conduzidos em um foto-reator no Laboratório de Cromatografia da Unifei - Itajubá. Neste reator, uma lâmpada (fluorescente de vapor de mercúrio Intral®, 125W 220V) foi inserida dentro de um vidro de borossilicato e resfriada por uma corrente de circulação de água através de um compartimento de dupla parede



(Figura 9). Em laboratório pôde-se constatar, por um radiômetro Cole Parmer®, que a fonte de radiação emitia no comprimento de onda de 350 nm.

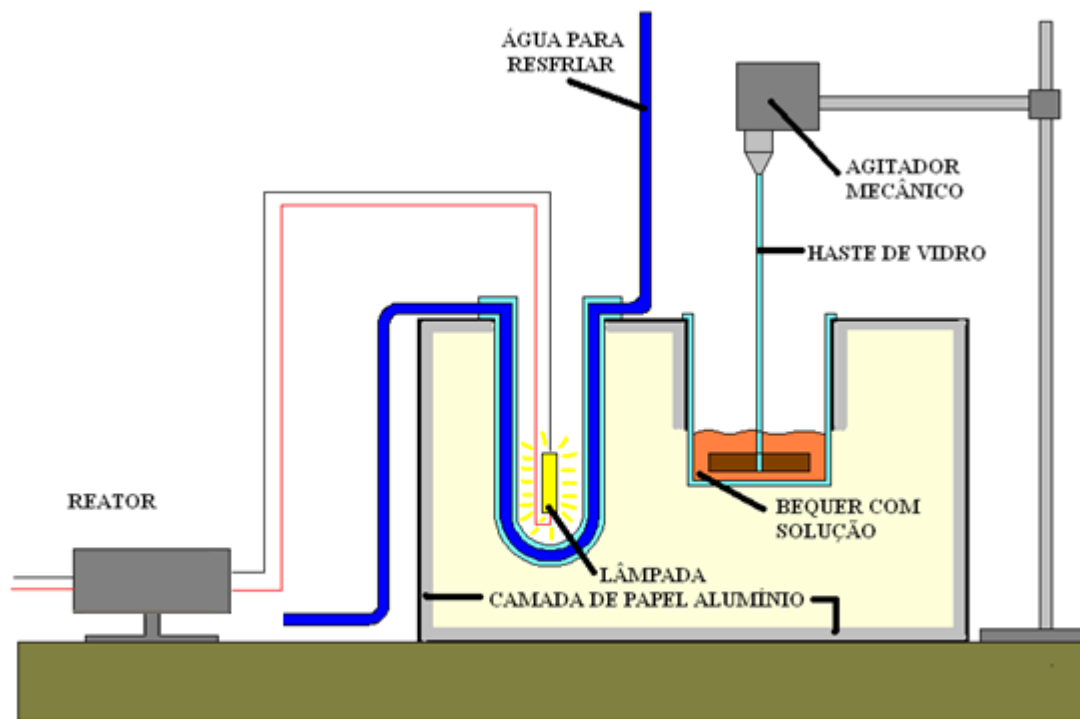


Figura 9 - Esquema dos componentes do reator foto-catalítico

Preparou-se 250 mL de uma solução  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de fenol (Rhodia), com uso de água destilada. Acrescentaram-se pó de ferrita 0,1 % (m/v) e também  $7 \text{ mmolL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ . O valor do pH foi ajustado a 2,5 pela adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25M após a adição de ferrita. A lâmpada foi ligada 5 min antes do início da reação para garantir a máxima emissão de radiação pela lâmpada. Utilizou-se agitação mecânica, visto que as ferritas não são solúveis e são magnéticas (o que impossibilita o uso de um agitador magnético). Os experimentos duraram 4 h. Alíquotas foram retiradas em tempos de reação pré-determinados (0, 5, 30, 45,60, 90 120, 180, 240 min) e quantificados o fenol, pH, peróxido de hidrogênio, íons de ferro e carbono orgânico total.

Os experimentos foram feitos em duplicata e os resultados aqui apresentados são médias desses experimentos.

## 3.8 ANÁLISES QUÍMICAS

### 3.8.1 Fenol

Para a determinação quantitativa de fenol optou-se pelo método colorimétrico de Folin e Ciocalteu (1927). A descrição deste método segue abaixo:

1. Em uma cubeta do espectrofotômetro (HACH® DR/2010), adicionou-se 2,9 mL de água destilada, 0,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu (Sigma) e 0,1 mL da solução de fenol ou amostra-problema. Após 3 – 6 minutos adiciona-se 1,5 mL de uma solução saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Posteriormente, adiciona-se água destilada até completar o volume até 10 mL.
2. Agitou-se a solução final, que foi conservada no escuro por 2 horas;
3. Terminado este período, faz-se a leitura da absorbância da solução no espectrofotômetro em comprimento de onda de 750 nm.
4. Determinou-se a concentração de fenol na solução analisada ao comparar a absorbância com curva de calibração previamente preparada.

### 3.8.2 Carbono Orgânico Total

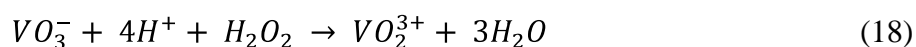
O carbono orgânico total (COT) é a concentração de carbono orgânico oxidado a  $\text{CO}_2$ . A análise de COT considera as parcelas biodegradáveis e não biodegradáveis da matéria (CETESB, 2009). O COT foi analisado por um Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu SSM-5000A no Laboratório de processos oxidativos avançados (LAPOA) IQ-UNESP- Araraquara.

### 3.8.3 Peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio residual é um parâmetro crucial no processo de fotodegradação por POA, visto que uma vez consumido, a reação de fotodegradação torna-se mais lenta ou não prossegue. Assim, é necessário um

acompanhamento durante o processo de foto-degradação e fazer sua reposição quando necessária, devido ao consumo deste reagente.

A decomposição de peróxido de hidrogênio durante fotodegradação foi monitorada espectrofotometricamente pela geração de peroxovanádio (NOGUEIRA et al., 2005), formado pela reação do peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio (Equação 18). Em balão volumétrico de 10 mL, adicionou-se 1,030 mL da solução de metavanadato de amônio; 0,5 mL de amostra e completou-se o volume do balão com água destilada.



A análise de absorvância é feita pela absorção em 450 nm e os valores obtidos são utilizados para a determinação da concentração de  $H_2O_2$  (Equação 19).

$$[H_2O_2] = \Delta A_{450} / 283 \cdot V_2 / V_1 \quad (19)$$

Em que:

- $\Delta A_{450}$  é a diferença de absorvância da amostra em relação à solução sem peróxido de hidrogênio (branco) a 450 nm;
- $[H_2O_2]$  é a concentração de peróxido, em  $\text{mmol L}^{-1}$ ;
- $V_1$  é o volume de alíquota;
- $V_2$  é o volume final no qual a alíquota é diluída antes da leitura (nos experimentos foi de 10 mL).

### 3.8.4 Ferro

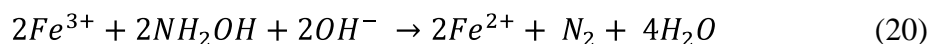
O ferro, apesar de não se constituir um tóxico, traz diversos problemas para o abastecimento público de água, pois confere cor e sabor à água e provoca manchas em roupas e utensílios sanitários. Também traz o problema do desenvolvimento de depósitos em canalizações e de ferro-bactérias, provocando a contaminação biológica da água na própria rede de distribuição. Por estes motivos, o ferro constitui-se em padrão de potabilidade, tendo sido estabelecida a concentração limite de 0,3 mg/L na Portaria 518/04

do Ministério da Saúde. No Estado de São Paulo estabelece-se o limite de 15 mg/L para concentração de ferro solúvel em efluentes descarregados na rede coletora de esgotos (CETESB, 2009).

Determinou-se a concentração de íons ferro na solução ao longo do processo foto-Fenton a fim de se verificar a estabilidade da ferrita, no que diz respeito à perda do ferro da ferrita para a solução. Para a quantificação de ferro(II) em solução, optou-se pelo método colorimétrico (CLESCERL et al., 1998).

A reação entre íons ferrosos e 1,10-fenantrolina (ou o-fen) origina um complexo de cor vermelha, muito estável, o qual constitui a base de um método espectrofotométrico, sensível para a determinação de ferro. A cor é independente do valor de pH, no intervalo de 2,0 a 9,0. Este complexo, também conhecido como ferroina, absorve na região compreendida entre 490 – 540 nm. No centro do complexo está o íon ferro sendo unido a 3 moléculas de o-fen pelos nitrogênios.

Para que os átomos de ferro com valência +3 sejam contabilizados, foi adicionado um agente redutor (hidroxilamina) à solução, reduzindo  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  (Equação 20).



As soluções utilizadas para a elaboração de uma curva de calibração e análises posteriores foram preparadas, utilizando-se sempre água destilada, das seguintes formas:

1. 1,10-fenantrolina (Nuclear): 0,1 g de monohidrato de 1,10-fenantrolina é dissolvido em 100 mL de água, sob aquecimento;
2. Hidroxilamina (Merck): 2 g de cloridrato de hidroxilamina são dissolvidos em 20 mL de água;
3. Acetato de sódio (Vetec): 10 g da substância são dissolvidos em 100 mL de água;
4. Solução padrão de íon ferroso: pesa-se 0,07 g de sulfato ferroso amoniacal (Merck) e dissolve-se em água. Posteriormente, transfere-se o volume para um balão volumétrico de 1 L, adiciona-se 2,5 mL de  $H_2SO_4$  concentrado e completa-se com água destilada até a marcação. Ao final, homogeniza-se a solução. A solução final possui uma concentração de  $10 \mu g mL^{-1} Fe^{2+}$ .

Para cada concentração da curva de calibração e para cada análise, utiliza-se um balão volumétrico de 10 mL, com 2,0 mL da amostra contendo ferro, 0,2 mL da solução hidroxilamina, 2,0 mL da solução 1,10-fenantrolina e 1,6 mL da solução acetato de sódio, completando-se, ao final, o volume com água destilada. As concentrações utilizadas para a geração da curva de calibração foram de 0, 0,2, 0,5, 1,0, 1,8, 2,5, 3,8 e 5,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$   $\text{Fe}^{2+}$ .

O comprimento de onda mais sensível à presença de ferro em solução foi de 510 nm, o qual foi estabelecido como padrão, pois as absorvâncias apresentarão valores que melhor representam as variações da quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  em solução. As medidas foram feitas em espectrofotômetro HACH DR/2010.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS

#### 4.1.1 Análise estrutural por difração de raios X das ferritas

Ferritas de cobalto-manganês de composição  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75;$  1) foram preparadas sob diferentes temperaturas de calcinação. Os difratogramas de Raios X das ferritas de Co-Mn obtidas pelo método Pechini são apresentados nas Figuras 10, 11, 12, 13 e 14.

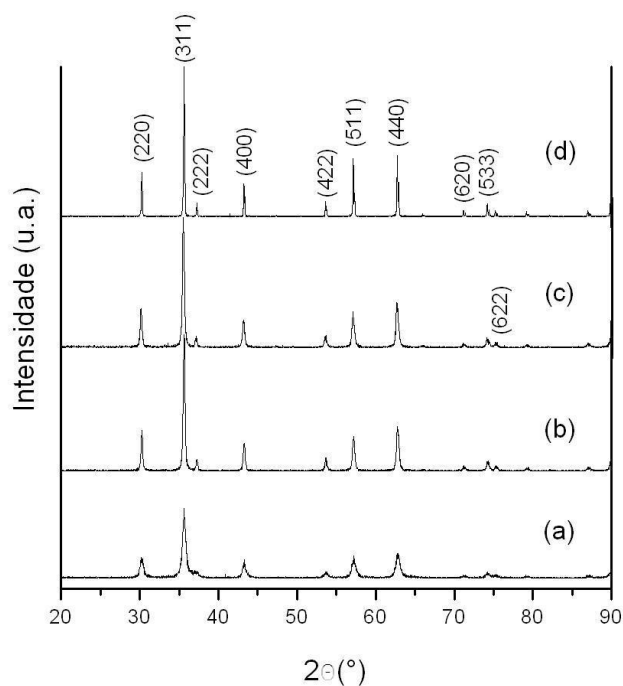


Figura 10 - Difratogramas das ferritas de composição  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  calcinadas às temperaturas de a) 400 °C, b) 650 °C, c) 800 °C e d) 1050 °C, por período de 2 horas. Picos correspondente à fase espinélio

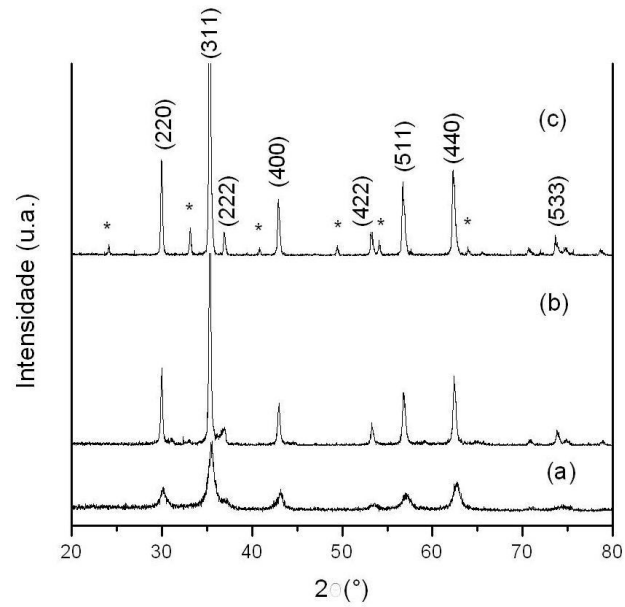


Figura 11 - Difratoogramas das ferritas de composição  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinadas às temperaturas de a) 400 °C, b) 650 °C e c) 800 °C, por período de 2 horas. ( ) picos correspondente à fase espinélio; \* picos correspondentes à fase  $\alpha$ -hematita

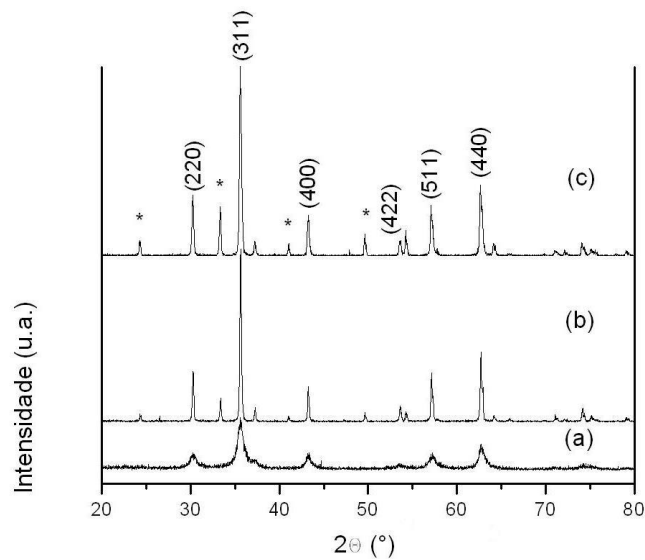


Figura 12 - Difratoogramas das ferritas de composição  $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinadas às temperaturas de a) 400 °C, b) 650 °C e c) 800 °C, por período de 2 horas. ( ) picos correspondente à fase espinélio; \* picos correspondentes à fase  $\alpha$ -hematita

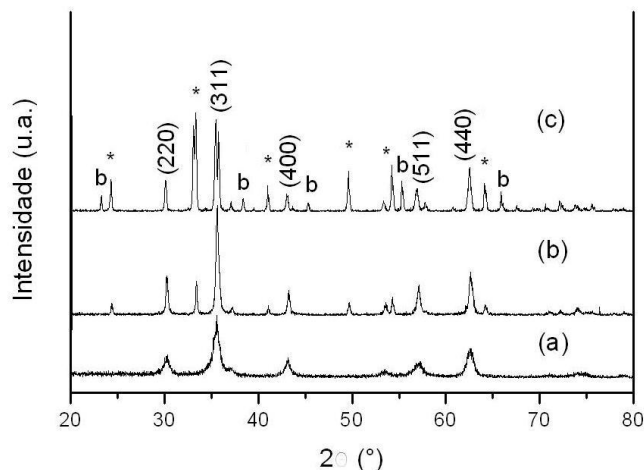


Figura 13 - Difratogramas das ferritas de composição  $\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinadas às temperaturas de a) 400 °C, b) 650 °C e c) 800 °C, por período de 2 horas. ( ) picos correspondente à fase espinélio; \* picos correspondentes à fase  $\alpha$ -hematita; b picos correspondentes à fase bixbyite

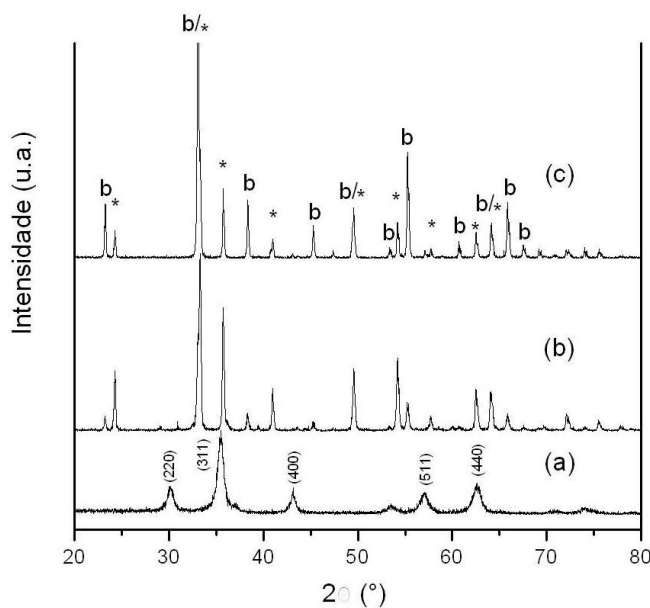


Figura 14 - Difratogramas das ferritas de composição  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  calcinadas às temperaturas de a) 400 °C, b) 650 °C e c) 800 °C, por período de 2 horas. ( ) picos correspondente à fase espinélio; \* picos correspondentes à fase  $\alpha$ -hematita; b picos correspondentes à fase bixbyite

Os pós calcinados à temperatura de 400 °C, para todas as composições, apresentaram perfil de difração referente somente à fase cúbica espinélio. Verifica-se que os difratogramas dos pós estão de acordo com os padrões da literatura, com os picos observados conforme as fichas 79-1744 ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e 75-894 ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) do banco de dados do Comitê da Junta para Estudos de Difração do Pó (JCPDS). Entretanto, observa-se a base



dos picos mais larga e com radiação de fundo mais intensa que em outras temperaturas, revelando-se pós menos cristalinos.

A composição  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Figura 10), independente da temperatura de calcinação, sempre forma ferrita de cobalto com estrutura espinélio sem formação de outras fases, com melhor ajuste da ficha 79-1744 (correspondente a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Desta forma, pode-se julgar alta a estabilidade química da ferrita de cobalto, pois a fase formada em  $400\text{ }^\circ\text{C}$  permanece mesmo quando a amostra é submetida a temperaturas mais elevadas de  $800$  e  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ . Ao tomar-se o plano de reflexão (311) de maior intensidade, o aumento da altura relativa do pico e o estreitamento da base revelam o aumento de cristalinidade ao se aumentar a temperatura de calcinação. Isto indica que não há reação de oxidação do  $\text{Co}^{2+}$ , o qual é estável neste estado de oxidação.

Entretanto, ao se analisar os difratogramas das composições  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (Figuras 11, 12 e 13), além da fase espinélio, nota-se também a presença de picos em  $2\theta = 24,2; 33,2; 35,7; 41,1; 49,7; 54,2; 58,2; 62,5; 63,6$  referentes às reflexões dos planos (012), (104); (110), (113); (024); (116), (018), (214), (300) respectivamente, correspondente à fase romboédrica de  $\alpha$ -hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que apresentaram boa concordância com a ficha 72-469 do JCPDS. A formação da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , concomitante com a ferrita de manganês, é também relatada na literatura por Váldez-Sólis et al. (2007), que ao utilizar método de nanomoldagem (nanocasting) para a síntese de ferrita de manganês, a obtiveram com segregação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ao calcinar a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , apesar de utilizarem atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ).

Na síntese de ferritas  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , formou-se uma fase de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apenas para as composições que apresentavam teor de manganês, o que indica que íons  $\text{Mn}^{2+}$  provocam a perda de íons  $\text{Fe}^{3+}$  do espinélio. Observa-se que a altura relativa dos picos aumenta com o incremento da concentração de manganês na ferrita. Conclui-se, portanto, que o teor da fase  $\alpha$ -hematita depende do teor de Mn. Logo, a fração de  $\alpha$ -hematita encontrada na ferrita Co-Mn é influenciada pela concentração de íons  $\text{Mn}^{2+}$  na solução precursora.

Pode-se dizer que não houve oxidação de manganês do  $\text{Mn}^{2+}$  para  $\text{Mn}^{4+}$  em altas temperaturas, havendo absorção de  $\text{O}_2$  atmosférico, pois isso levaria à obtenção da fase  $\text{MnO}_2$ , já que não é relatado estado de oxidação  $\text{M}^{4+}$  (M correspondente a metal) para o espinélio cúbico  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Porém, nota-se a formação da fase correspondente à oxidação do

manganês de  $\text{Mn}^{2+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$ , em razão das fases obtidas em temperaturas de calcinação a partir de 650 °C. Assim, a oxidação desestabilizaria a estrutura reticular, e a segregação da fase  $\alpha$ -hematita garantiria a estabilização da estrutura.

Os difratogramas ilustrados na Figura 13 representam a composição  $\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . O pó calcinado a 400 °C apresenta picos da estrutura espinélio invertido, ao qual o melhor ajuste ocorreu em comparação à ficha 22-1086 (correspondente a ferrita de cobalto). Como esta amostra aproxima-se mais das estruturas de composição  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  do que para a estrutura  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , as ferritas calcinadas à temperaturas maiores, 650 e 800 °C, devem ser pobres na fase ferrita de manganês. Isto é corroborado pela presença da fase bixbyite ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), cúbica, grupo espacial Ia-3, com melhor ajuste na ficha 89-2809, evidenciado pelas reflexões dos planos (211), (222), (400), (332), (431), (440), (622) em  $2\theta = 23,2; 33,2; 38,6; 45,4; 49,7; 55,8; 66,2$ ; respectivamente, como também pela presença de picos  $\alpha$ -hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ao analisar os difratogramas da Figura 14, observa-se que a estrutura obtida para o pó calcinado de composição  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  a 400 °C apresenta estrutura cristalina da ferrita de manganês espinélio com melhor ajuste da ficha 10-319. O aumento da temperatura de calcinação dos pós faz com que o pico (311), localizado em  $2\theta = 35,6$ , referente ao plano de reflexão mais intenso da fase  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , desapareça para as temperaturas de 650 e 800 °C. Surge nesta região do pico (311), deslocado à direita em  $2\theta = 35,7$ , a reflexão do plano (110) da fase  $\alpha$ -hematita.

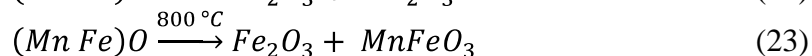
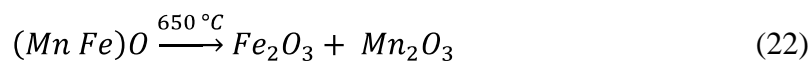
Na temperatura de 650 °, há praticamente o dobro da fase  $\alpha$ -hematita em relação a bixbyite, dada a relação de intensidade relativa das reflexões dos planos (440) (bixbyite). Isto é coerente, já que estequiometricamente tem-se o dobro de mols de  $\text{Fe}^{2+}$  para íons  $\text{Mn}^{2+}$  adicionado aos precursores. Ao tratar o pó a 800°C em atmosfera oxidante, ocorre a substituição dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  da fase  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  estável em 650 °C, com íons  $\text{Fe}^{3+}$  da fase  $\alpha$ -hematita (Equações 21, 22 e 23). Desta forma, a solubilidade destas fases conduzem à formação de bixbyite de composição  $\text{MnFeO}_3$ , com concentração relativamente maior que a fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , já que esta foi diluída na bixbyite de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .



Em que:

$O_o^x$  → substituição de átomos de oxigênio sem alteração da carga efetiva;

$Mn_{Fe}^x$  → substituição de íons de ferro por íons de manganês (solução sólida substitucional utilizando a notação Kröger & Vink).



#### 4.1.2 Caracterização térmica

Para acompanhar o processo de decomposição dos precursores da ferrita e a formação da fase desejada, foram conduzidas as técnicas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) para a resina resultante do processo de esterificação antes da calcinação, em atmosfera oxidante (ar sintético). As Figura 15 e 16 ilustram as curvas TG/DTA dos pós das ferritas  $CoFe_2O_4$  e  $Co_{0,75}Mn_{0,25}Fe_2O_4$ , respectivamente.

Ao se analisar a Figura 15, correspondente à ferrita de cobalto, verifica-se que a primeira perda de massa refere-se à remoção de água em excesso, com pico DTA na temperatura de 100 °C. A desidratação do citrato precursor ocorre entre 100 e 200 °C e representa cerca de 10 % da perda de massa, devido à remoção das moléculas de água coordenadas aos reagentes utilizados e à volatilização de solvente orgânico pela evaporação de resíduos de etilenoglicol não esterificados na reação com ácido cítrico, evidenciada pela mudança na linha base DTA (endotérmica).

A preparação de ferritas por método Pechini envolve grandes quantidades de massa de matéria orgânica (etileno glicol e ácido cítrico) em relação aos óxidos formados. Acima de 200 °C, a estrutura do citrato precursor colapsa durante a decomposição para a formação da ferrita. Nesta etapa, conversões completas internas de grupos carboxílicos, grupos metilenos e grupos hidroxila acontecem para formar acetona e gás  $CO_2$ .

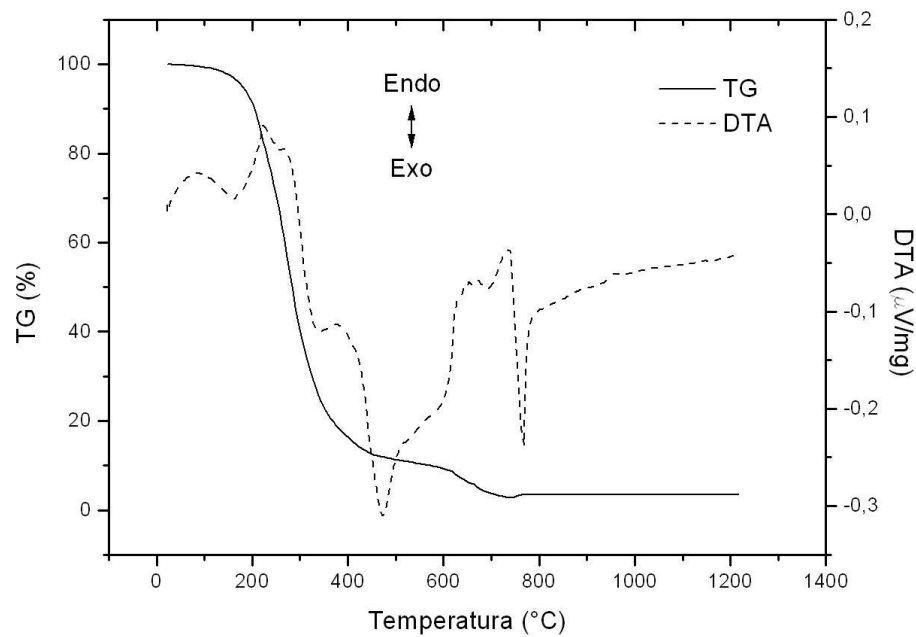


Figura 15 - Curvas TG/DTA realizadas em atmosfera oxidante para a resina CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparada pelo método Pechini

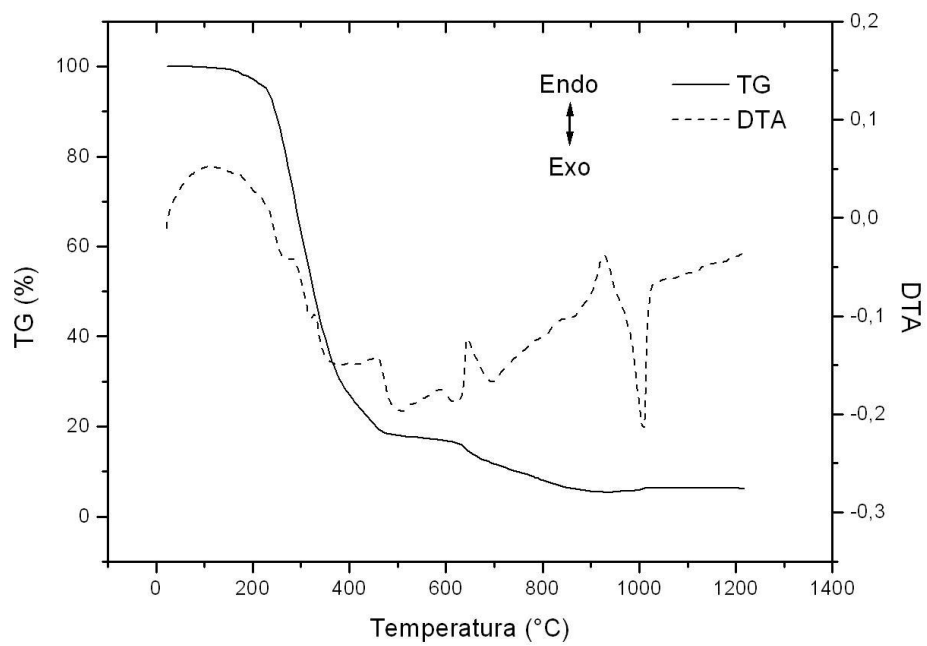


Figura 16 - Curvas TG/DTA realizadas em atmosfera oxidante para a resina Co<sub>0,75</sub>Mn<sub>0,25</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparada pelo método Pechini

Em torno de 400 °C, as ferritas já estão formadas, porém apresentam baixa cristalinidade, conforme pode ser verificado ao analisar a Figuras 10 que apresenta a difração de raios X. Há ainda resíduos carbônicos formados durante a decomposição, mas as partículas de ferrita encontram-se separadas da matriz carbônica. Este carbono residual se oxidará a partir de 600 °C, temperatura para a qual também ocorre a transferência energética para estabilização de cátions metaestáveis, com a migração aos sítios apropriados, evidenciado pelo pico endotérmico da curva DTA. Então, para temperaturas acima de 800° C não há perda de massa, confirmando a estabilização da ferrita de cobalto.

As curvas TG/DTA para a composição com presença de manganês (Figura 16) apresentam perfil que se diferencia pela maior extensão da etapa de migração catiônica. Conforme verificamos por DRX, o aumento da concentração de  $Mn^{2+}$  provoca a perda de íons  $Fe^{3+}$  para a formação de  $\alpha$ -hematita, pois há oxidação do  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{3+}$  em torno de 600 °C, de maneira que há saída de ferro da estrutura espinélio. Após aproximadamente 1000 °C, a amostra não apresenta variação de massa. No entanto, ocorre algum fluxo de calor entre a amostra e o padrão de alumina (cadinho), demonstrado pela variação na curva DTA.

#### 4.1.3 Caracterização magnética

As ferritas foram caracterizadas quanto às propriedades magnéticas em magnetômetro de amostra vibrante. A partir da análise das curvas de histerese das diferentes composições de ferrita (Figuras 17 a 22), percebe-se que apresentaram permeabilidade ao campo magnético, ou seja, ao aplicar campo magnético externo, houve alinhamento de dipolos magnéticos e uma magnetização resultante. Observa-se nas curvas  $M$  versus  $H$  que  $M_s$  foi atingido para todas as amostras analisadas sob campo máximo de 15 kG, em temperatura ambiente (298 K).

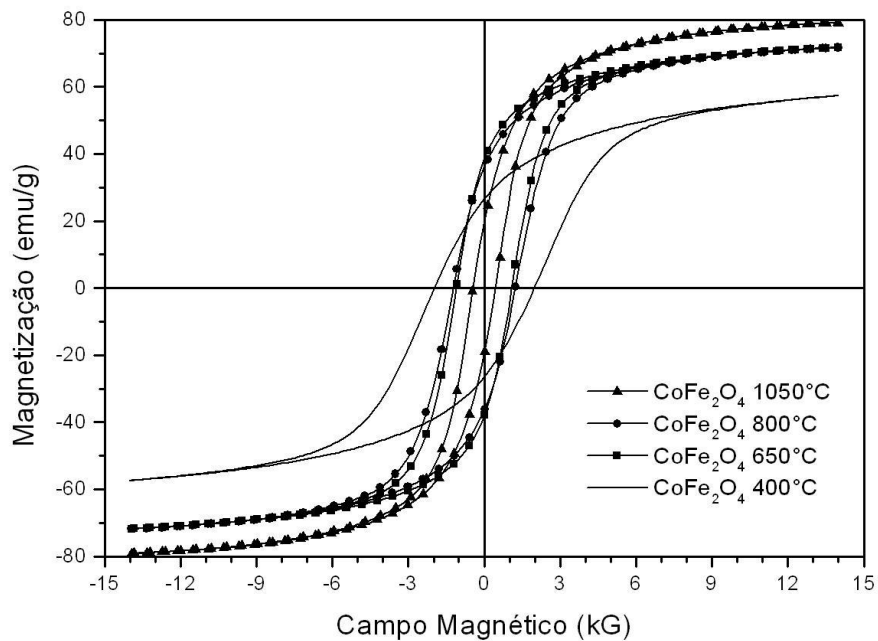


Figura 17 - Curva de histerese magnética da ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  preparadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas por duas horas em atmosfera oxidante

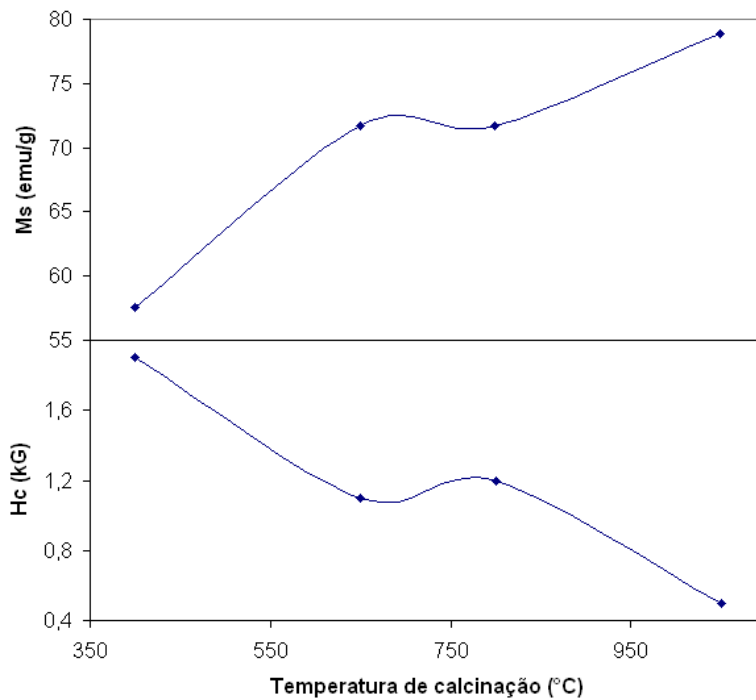


Figura 18 - Variação da magnetização de saturação ( $M_s$ ) e coercitividade ( $H_c$ ) das ferritas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em função do aumento de temperatura de calcinação

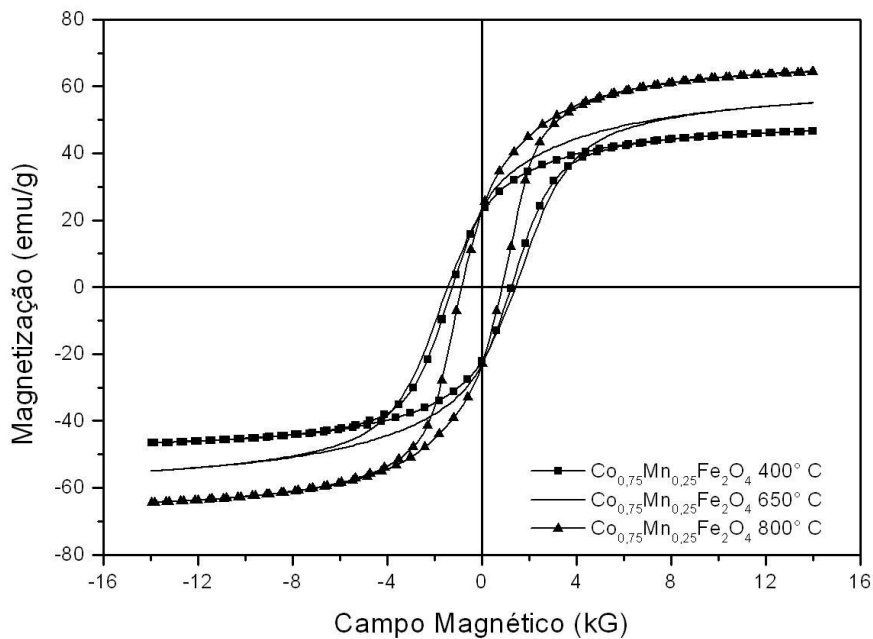


Figura 19 - Curva de histerese magnética da ferrita  $\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  preparadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas por duas horas em atmosfera oxidante

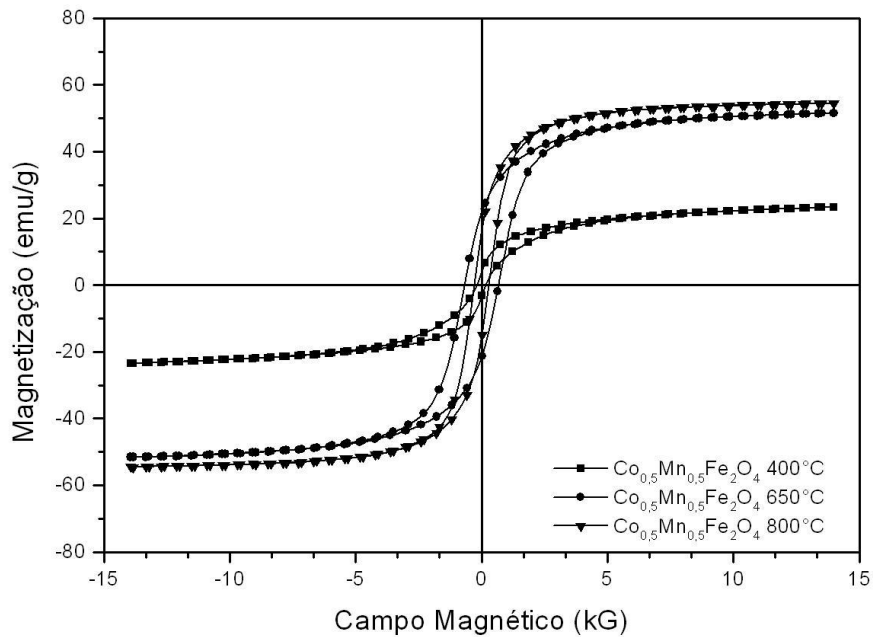


Figura 20 - Curva de histerese magnética da ferrita  $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  preparadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas por duas horas em atmosfera oxidante

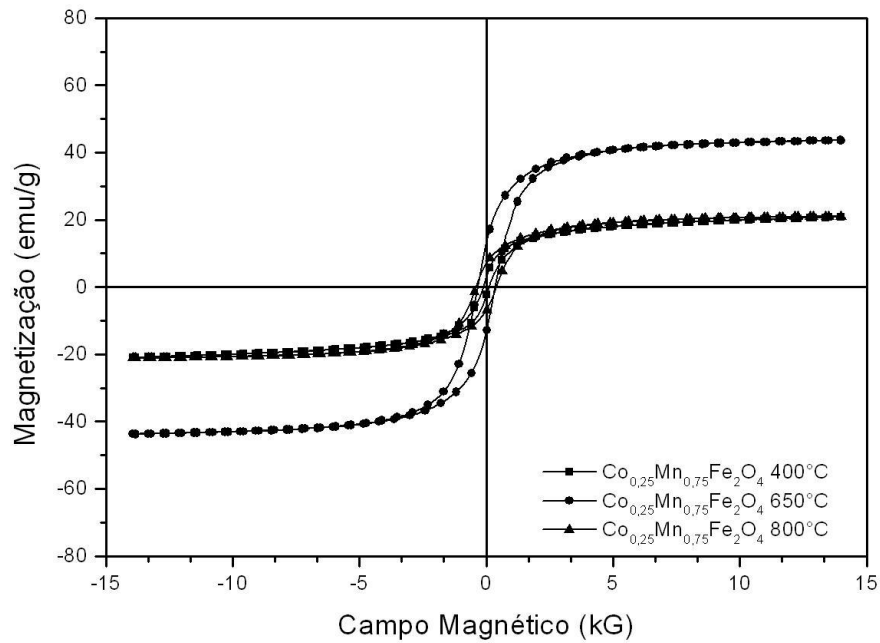


Figura 21 - Curva de histerese magnética da ferrita  $\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  preparadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas por duas horas em atmosfera oxidante

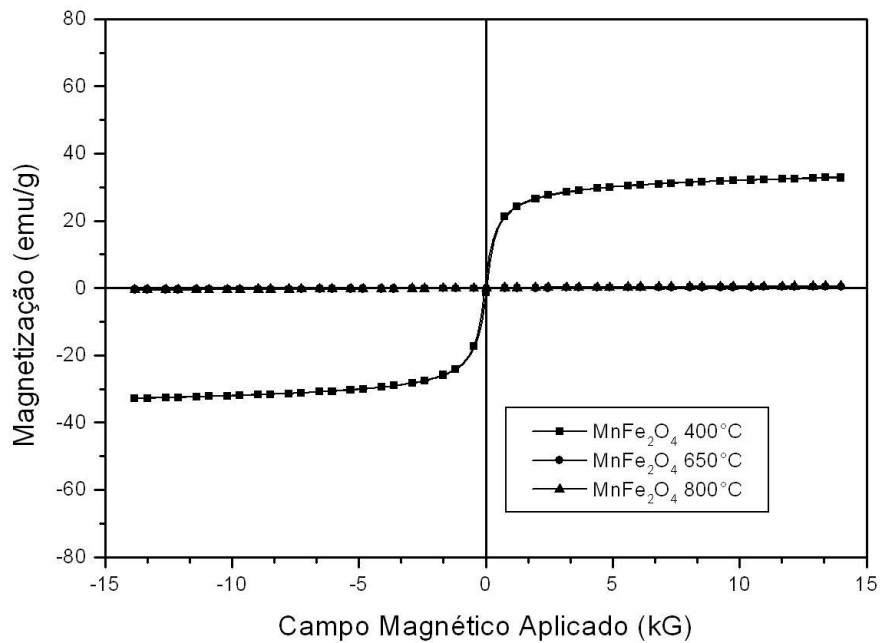


Figura 22 - Curva de histerese magnética da ferrita  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  preparadas pelo método Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas por duas horas



Os valores de  $M_s$  das ferritas com maior teor de cobalto são maiores que as de composição predominante de manganês quando analisadas em função das mesmas temperaturas de calcinação, de forma que as características magnéticas das ferritas dependem da concentração de manganês na amostra. Porém, a literatura relata comportamento inverso para ferritas  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (KAMBALE et al., 2009, 2010), num acréscimo dos valores  $M_s$  com a substituição de manganês até  $x = 3$ , atribuído ao fato de  $\text{Mn}^{2+}$  ter maior momento magnético, de  $5 m_B$ , se comparado a  $3 m_B$  do  $\text{Co}^{2+}$ . Ao aumentar-se a concentração de manganês acima de  $x = 3$  os valores de  $M_s$  diminuem porque em maiores concentrações os íons  $\text{Mn}^{2+}$  são distribuídos em sítios A (tetraédricos) da rede espinélio.

Este comportamento das amostras está associado à presença das fases antiferromagnéticas de  $\alpha$ -hematita e de bixbyite, pois devido ao acoplamento do momento magnético entre átomos e íons adjacentes resultam em um alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos, ocasionando o cancelamento dos dipolos magnéticos (ZHANG et al, 2008). Nota-se que os valores de  $M_s$  diminuem à medida que aumenta a presença de manganês dessas fases (os maiores para  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  entre os que apresentavam manganês), até que obteve-se valores praticamente nulos de  $M_s$  para as temperaturas de 650 e 800 °C da ferrita de manganês pura (Figura 22), para as quais a fase espinélio desaparece (Figura 13).

Os ciclos de histerese das ferritas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  estão apresentados na Figura 17. Dessas curvas, foi possível determinar os valores dos parâmetros de magnetização de saturação (variam entre 55 e 80 emu/g) e coercitividade (variam entre 1,8 e 0,4 kG) para as diferentes temperaturas de calcinação (Figura 18). As medidas magnéticas resultam que a coercitividade diminui com o aumento da temperatura, ao passo que a magnetização de saturação aumenta, ainda que estas variações não ocorram de maneira exatamente linear. Supõe-se que essas mudanças nas propriedades magnéticas das ferritas estejam atribuídas à modificações do tamanho das partículas dependentes do aumento da temperatura de calcinação.

Os valores de  $M_s$  obtidos para a ferrita de cobalto apresentam-se ligeiramente superiores aos encontrados na literatura quando sintetizadas por outros métodos (CUSHING et al, 2004; KAMBALE et al., 2010; LUNHONG AI, 2010,

LOKHANDE et al., 2008). Varma et al. (2008) sintetizaram ferritas de cobalto também pelo método Pechini, sob as temperaturas de 300, 600 e 900 °C, e obteve valores similares aos obtidos no presente trabalho de Ms e Hc. Choi et al (2009) apresentam para a composição  $MnFe_2O_4$  valor Ms de 54,2  $emug^{-1}$  (superior ao encontrado de 34  $emug^{-1}$ ), enquanto para a composição  $Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$  obtiveram Ms de 29,4  $emug^{-1}$  (semelhante ao obtido neste trabalho, de 28  $emug^{-1}$ , ao se comparar com os resultados do presente trabalho do pós calcinados nas temperaturas de 400 °C). Msomi et al (2011) relata para a composição  $Co_{0,9}Mn_{0,1}Fe_2O_4$  obtida pelo método glicotérmico os valores Ms = 68,97  $emu/g$ , o que é próximo ao encontrado no presente trabalho para os valores de ferrita pura de cobalto.

#### 4.1.4 Caracterização da área superficial

Os pós de composição  $Co_{0,75}Mn_{0,25}Fe_2O_4$  foram submetidos à técnica BET para determinação da área superficial. A Tabela 3 indica os valores de área superficial específica e o tamanho de partícula associados às diferentes temperaturas de calcinação. Utilizou-se, para a estimativa dos tamanhos de partícula, a densidade teórica de 5,265 ( $gcm^{-3}$ ) da ferrita  $CoFe_2O_4$  correspondente à ficha JCPDS 79-1744.

Tabela 3 - Resultados de área superficial ( $S_{BET}$ ) e tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ) para os pós de ferrita de composição  $Co_{0,75}Mn_{0,25}Fe_2O_4$  calcinados a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	$D_{BET}$ (nm)
400	50,0 ± 0,1	22,8
650	5,3 ± 0,1	215,0
800	0,4 ± 0,1	2849,0

Nota-se que o incremento da temperatura de calcinação proporcionou menor área superficial ao pó. A diminuição da área superficial está relacionada a um aumento das partículas. Sabe-se que uma maior temperatura de calcinação fornece maior força motriz para o crescimento de partículas.

Verifica-se a partir dos dados da Tabela 3 que o tamanho das partículas varia de 22 nm, na temperatura de calcinação de 400 °C, a 2,9  $\mu m$  na temperatura mais elevada de

800 °C. As dimensões nanométricas observadas na temperatura de 400 °C são ligeiramente superiores à literatura. Msomi et al. (2011) obtiveram para ferrita  $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , sintetizada pelo método glicotérmico, tamanhos médios de partículas de 13,4 nm. Para esta mesma composição, Choi et al. (2009) encontrou 11,2 nm, obtida pelo método Pechini.

Optou-se por estudar os pós  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , sobretudo calcinados à temperatura de 400 °C, porque esta composição apresentou o melhor resultado de degradação de fenol quando aplicado à catálise, como será discutido adiante neste trabalho. Porém a eficiência de catálise variou com a temperatura de calcinação, e procurou-se estudar se havia um paralelo entre a temperatura sob as quais os pós foram calcinados e a área superficial.

#### 4.1.5 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

A amostra do pó de ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinado a 400 °C foi submetida a MEV e EDS. A micrografia da Figura 23 ilustra a morfologia de um aglomerado constituído por nanopartículas majoritariamente esféricas. Nota-se que há aglomeração devido à interação magnética entre partículas randomicamente distribuídas. Isto se deve ao comportamento de permeabilidade ao campo magnético, como foi verificado na Figura 19.

A análise química semi-quantitativa obtida através da técnica de EDS apresentou resultados compatíveis com a composição química teórica, conforme a intensidade dos picos na Figura 24 e à Tabela 4. Os picos relativos ao elemento Au referem-se à camada de recobrimento em ouro na preparação da amostra.

Tabela 4 - Composição química aproximada da amostra  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a 400 °C submetida a EDS, desprezada a contribuição do ouro relativo ao recobrimento

Elemento	Massa Medida (%)	Massa Teórica (%)
O	29,8	27,4
Mn	6,8	5,9
Fe	47,6	47,8
Co	15,8	18,9

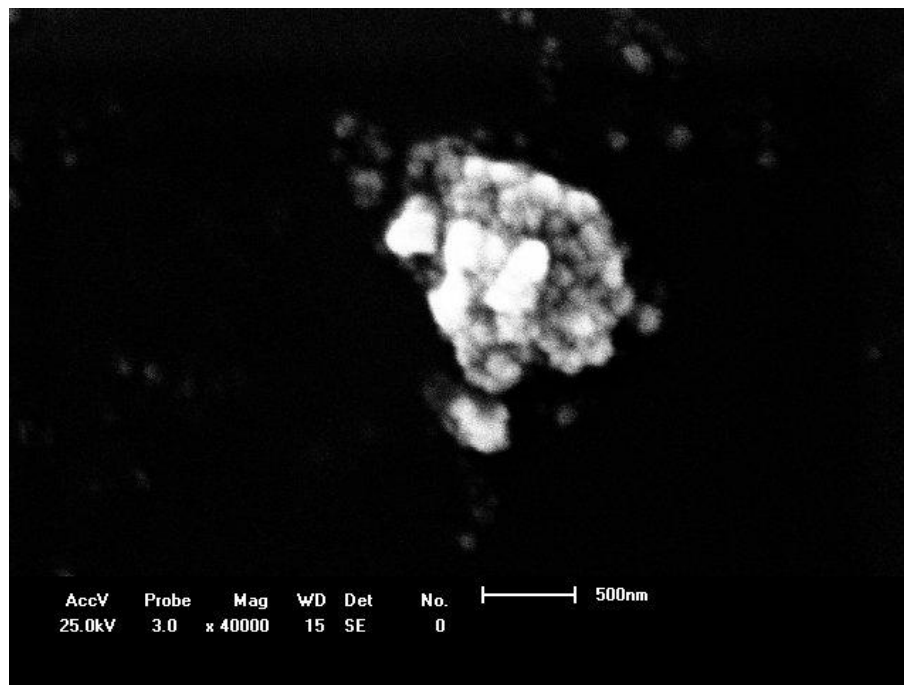


Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura da ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , em ampliação de 40.000 vezes

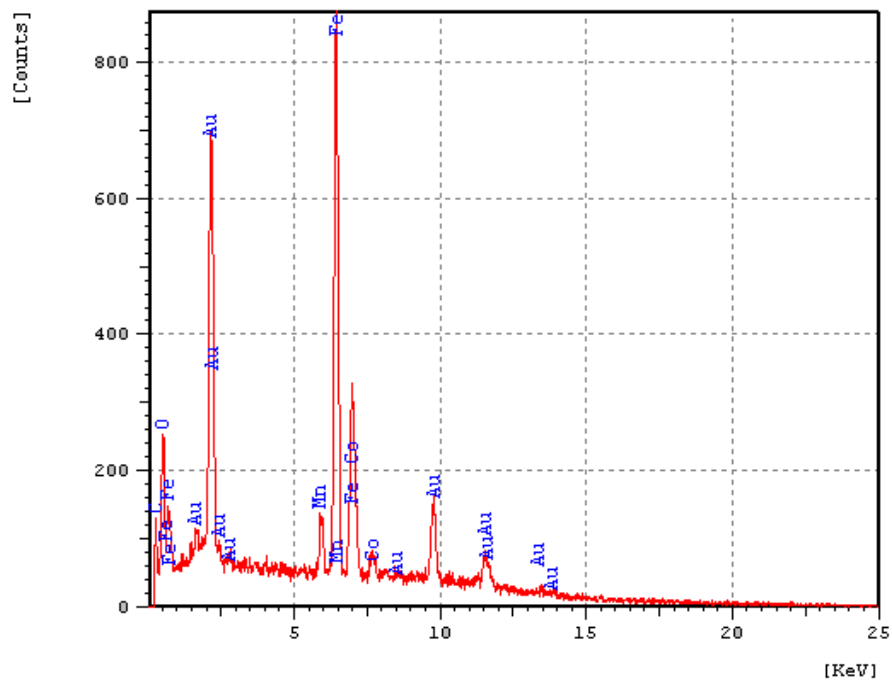


Figura 24 - Espectroscopia de Energia Dispersiva para a amostra da ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  que evidencia os elementos encontrados

## 4.2 DEGRADAÇÃO DO FENOL

Para os experimentos de fotodegradação, utilizaram-se os pós com diferentes percentuais de Co e Mn e parâmetros próximos aos propostos por Silva et al. (2009) de concentração de peróxido de  $7 \text{ mmolL}^{-1}$  e concentração de ferrita de 0,1 %, (massa/volume), expostos à radiação UV por período de quatro horas. Durante os experimentos de fotocatalise, a temperatura da solução não excedeu  $35^\circ \text{C}$ .

Os resultados de degradação são ilustrados nas Figuras 25 a 29, separadas pelo teor crescente de Mn. As degradações de fenol utilizando as ferritas  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  calcinadas a  $650$  e  $800^\circ \text{C}$  não foram expressas por causa da nula atração magnética (como se verifica na Figura 22), o que inviabilizaria uma aplicação real.

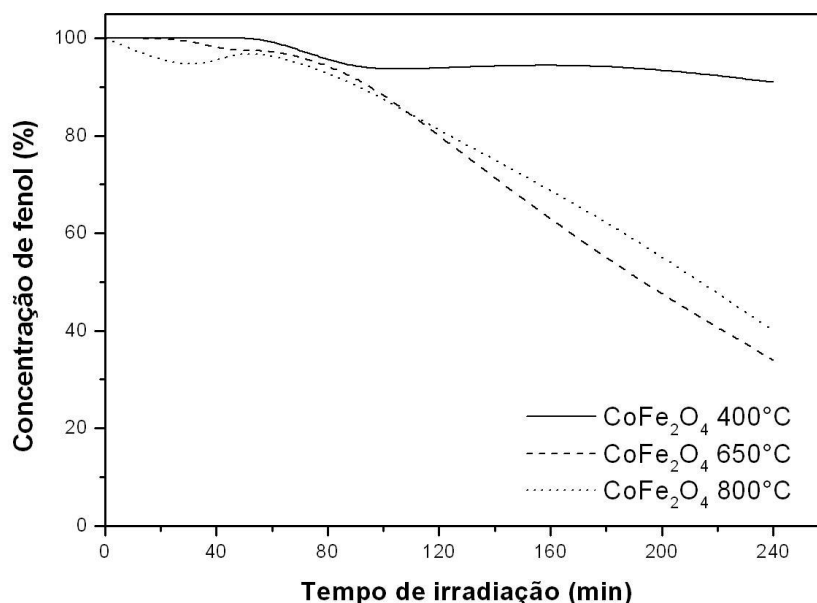


Figura 25 - Degradação de fenol na presença de ferrita de composição  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  para as temperaturas de calcinação de  $400$ ,  $650$  e  $800^\circ \text{C}$ , sob peróxido a  $7 \text{ mmolL}^{-1}$ , ferrita 0,1% (massa/volume), fenol  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , pH 2,5 e irradiação UV

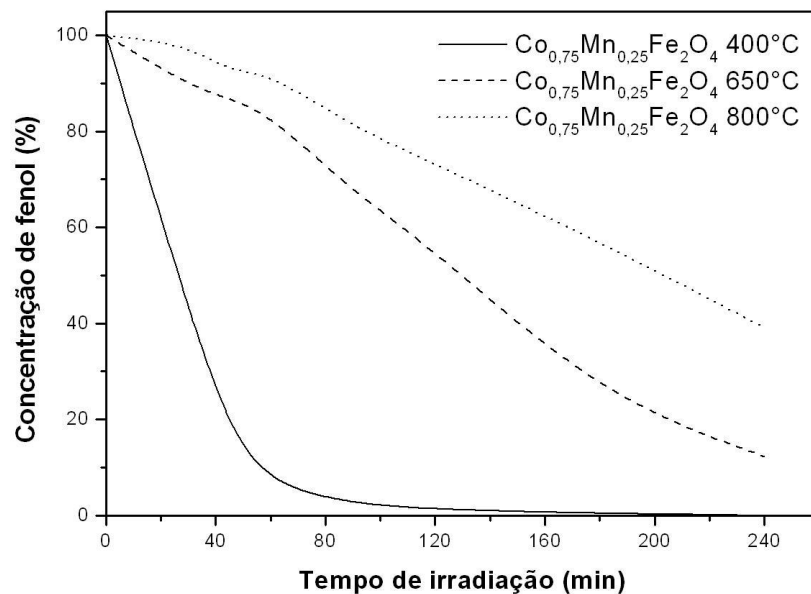


Figura 26 - Degradação de fenol na presença de ferrita de composição  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para as temperaturas de calcinação de 400, 650 e 800 °C, sob peróxido  $7 \text{ mmolL}^{-1}$ , ferrita 0,1% (massa/volume), fenol  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , pH 2,5 e irradiação UV

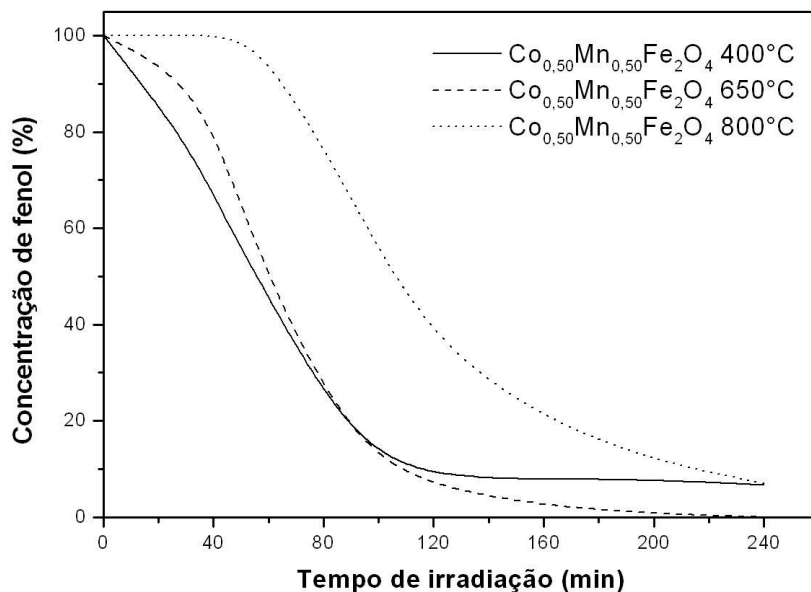


Figura 27 - Degradação de fenol na presença de ferrita de composição  $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para as temperaturas de calcinação de 400, 650 e 800 °C, sob peróxido  $7 \text{ mmolL}^{-1}$ , ferrita 0,1% (massa/volume), fenol  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , pH 2,5 e irradiação UV

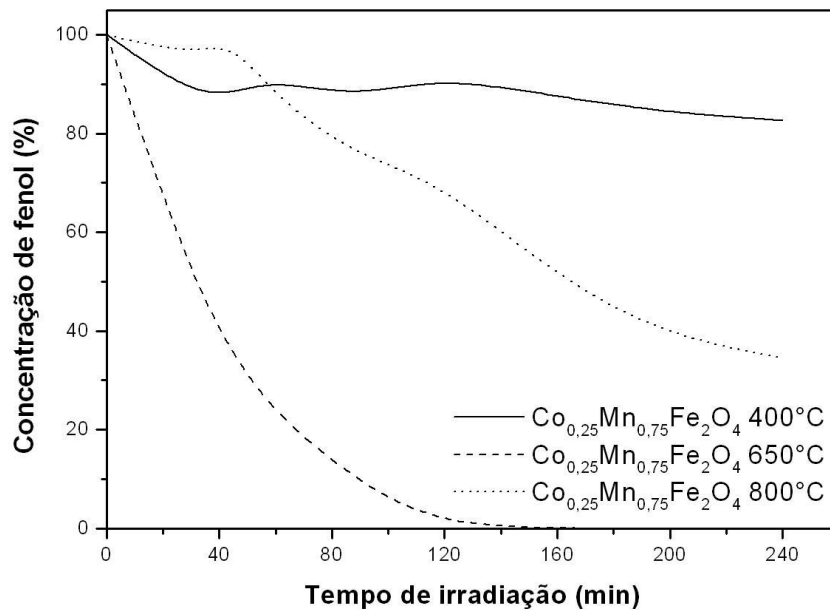


Figura 28 - Degradação de fenol na presença de ferrita de composição  $\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  para as temperaturas de calcinação de 400, 650 e 800 °C, sob peróxido  $7 \text{ mmolL}^{-1}$ , ferrita 0,1% (massa/volume), fenol  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , pH 2,5 e irradiação UV

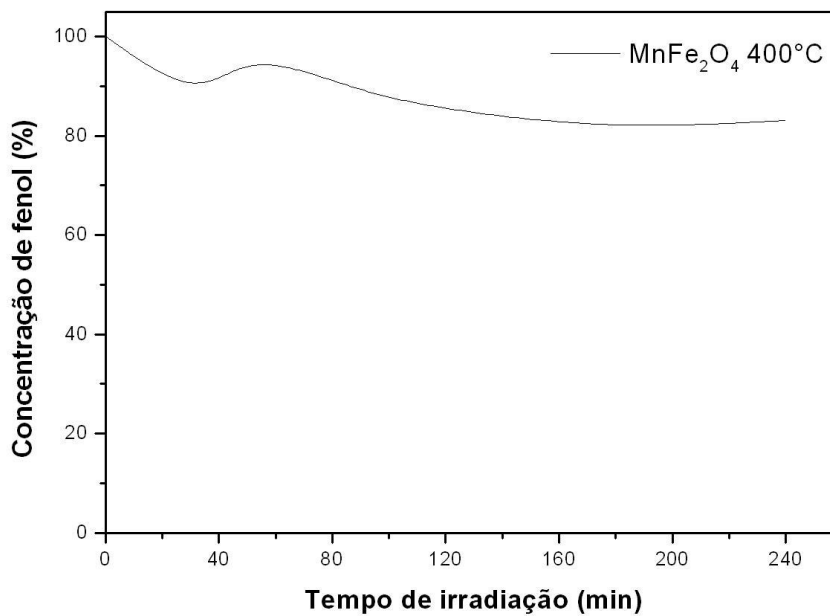


Figura 29 - Degradação de fenol na presença de ferrita de composição  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  para as temperaturas de calcinação de 400, 650 e 800 °C, sob peróxido  $7 \text{ mmolL}^{-1}$ , ferrita 0,1% (massa/volume), fenol  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , pH 2,5 e irradiação UV

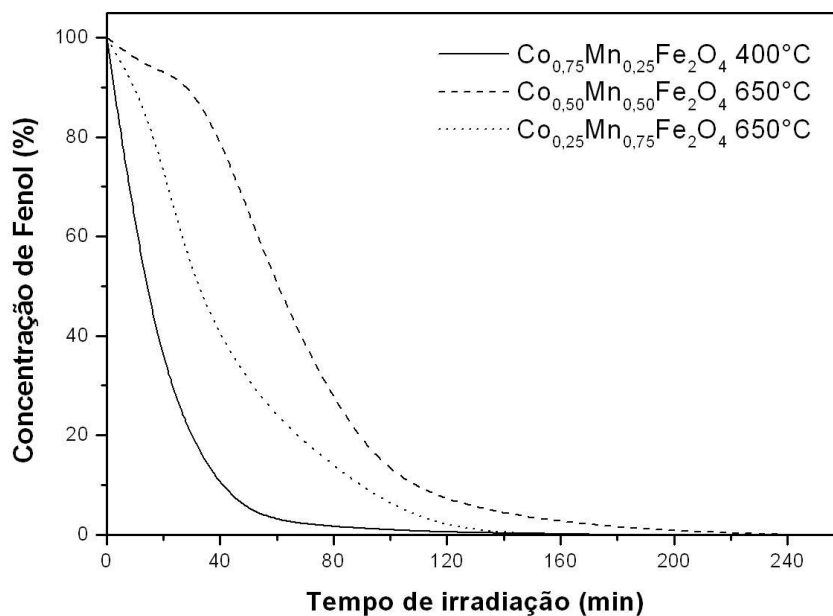


Figura 30 - Degradação de fenol na presença das composições de mais rápida transformação, sob peróxido  $7 \text{ mmolL}^{-1}$ , ferrita 0,1% (massa/volume), fenol  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , pH 2,5 e irradiação UV

Ao se analisar os gráficos apresentados nas Figuras 25 a 29, verifica-se que a remoção de fenol ocorreu de forma bastante variada entre as composições. As degradações em que foram observadas as mais rápidas transformações estão reunidas na Figura 30 e indicam certa prevalência da temperatura de calcinação de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  na eficiência da degradação.

Verificou-se que a ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada em  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentou a melhor remoção de fenol, com cerca de 100% de remoção ao final de 120 minutos de irradiação. Não houve necessidade de adição de peróxido de hidrogênio além da concentração inicial. Os resultados de degradação ilustrados na Figura 26 parecem sugerir que a quebra do fenol é proporcional à área superficial, o que se explicaria pelo fato de oferecer maior superfície em contato com os reagentes, pois como se verificou pela técnica BET, ao se aumentar a temperatura de calcinação a área superficial diminui.



Experimentos controle foram realizados (Figura 31). Utilizou-se a ferrita de composição  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  porque apresentou a mais rápida degradação. Os resultados indicam que a perda de fenol, ao longo de 45 minutos, não atribuído à presença do catalisador é muito baixa. A adsorção (medida na ausência do peróxido) e a fotólise direta (medida na ausência de catalisador) correspondem a cerca de 3% de remoção cada. Observou-se ainda que em pH 5,5 e na ausência de radiação (ambos medidos na presença de ferrita) houve pouca remoção do fenol, indicando a dependência da luz UV e do pH ácido para a degradação.

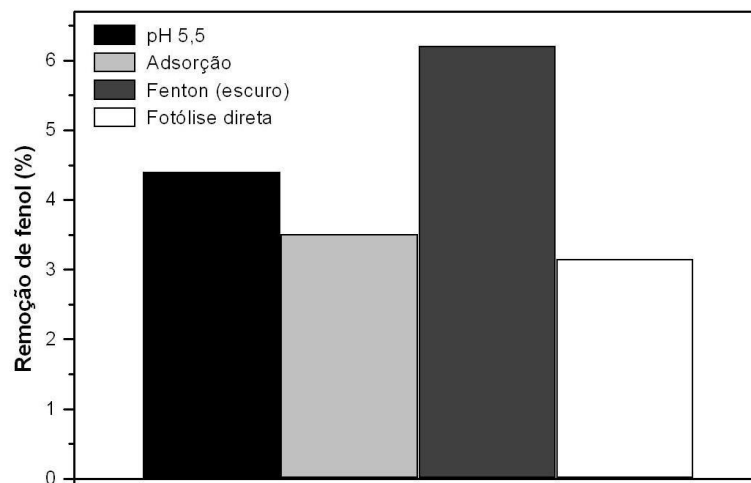


Figura 31 - Experimentos controle para a remoção do fenol após 45 minutos utilizando a ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , considerando-se a) pH elevado a 5,5, b) adsorção, c) ausência de fonte UV e d) ausência de ferrita

Procurou-se determinar as condições ótimas do experimento para a ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada em  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . A Figura 32 apresenta a variação do parâmetro de peróxido de hidrogênio inicial e correspondente degradação após 30 minutos.

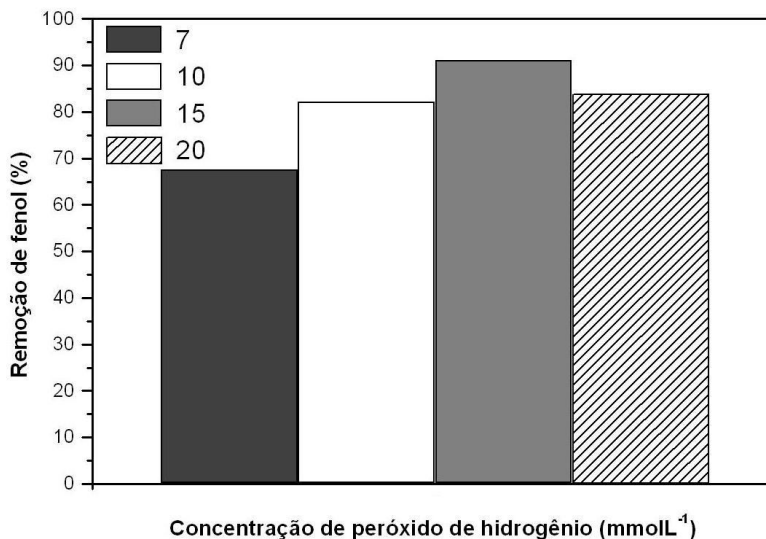


Figura 32 - Degradação de fenol após 30 minutos ao variar-se a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, para a ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  na concentração 0,10% (massa/volume), fenol  $100\text{ mgL}^{-1}$ , pH 2,5 e irradiação UV

Notou-se um aumento de degradação até a concentração de  $15\text{ mmolL}^{-1}$ , atingindo-se 90% de remoção após 30 min. O aumento na concentração de peróxido de hidrogênio acima de  $15\text{ mmolL}^{-1}$  proporcionou diminuição nos resultados de degradação. De fato, o excesso de peróxido pode sequestrar radicais hidroxila e retardar o processo (NEYENS; BAEYENS, 2003).

Mantido o valor de concentração de peróxido de hidrogênio em  $15\text{ mmolL}^{-1}$ , buscou-se então determinar a concentração ótima de ferrita. A Figura 33 indica que a melhor concentração de pó de ferrita corresponde a 0,15% (massa/volume). O aumento da concentração de pó de ferrita impede a penetração da luz UV na solução, diminuindo a remoção do fenol.

Assim, ao empregar os parâmetros ótimos na degradação do fenol para o pó  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinado em  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , obteve-se os resultados indicados na Figura 34. Houve degradação completa do fenol em 45 minutos, e cerca de 90% de mineralização do fenol, um bom resultado de catálise.

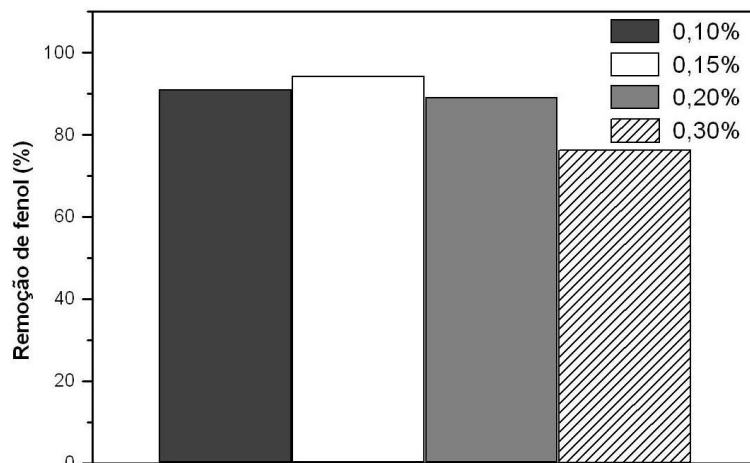


Figura 33 - Degradação de fenol após 30 minutos ao variar-se a concentração de  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , peróxido  $15\text{ mmolL}^{-1}$ , fenol  $100\text{ mgL}^{-1}$ , pH 2,5 e irradiação UV

Navarro et al. (2010) observou 50% de redução de COT de solução de fenol nos primeiros 15 minutos de reação foto-Fenton, com aproximadamente 100% após período de 2 h, ao empregar a reação Fenton homogêneo. Este resultado indica que a ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada em  $400\text{ }^\circ\text{C}$  é eficiente mesmo quando comparada ao fenton homogêneo. Ferritas Zn/Mn, obtidas de baterias usadas, puderam ser usadas como catalisadores em reações foto-Fenton heterogênea, e obtiveram 90% de remoção de fenol para pH 2,5 após 120 min de irradiação (SILVA et al., 2009).

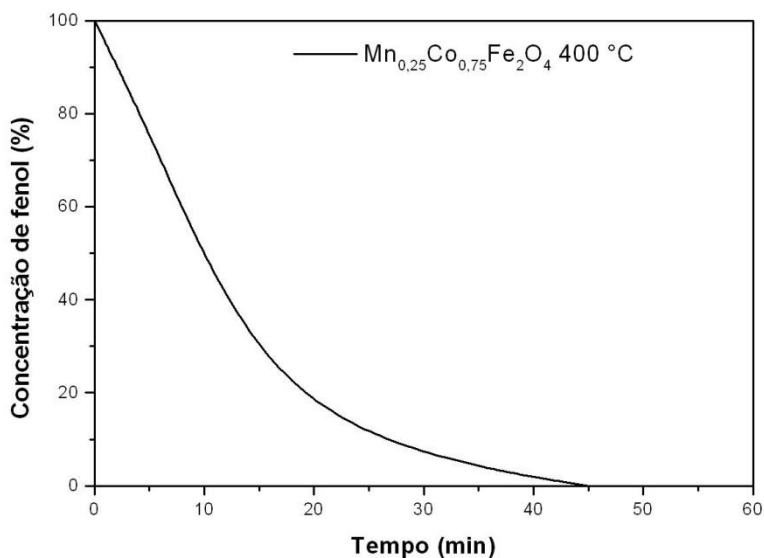


Figura 34 - Degradação de fenol para a ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  na concentração 0,15% (massa/volume), peróxido  $15\text{ mmolL}^{-1}$ , fenol  $100\text{ mgL}^{-1}$ , pH 2,5, irradiação UV

#### 4.2.1 Análise da influência do pH sobre a reação foto-Fenton

Para a análise da influência do pH sobre o processo foto-Fenton, realizaram-se experimentos aumentando-se o valor de pH inicial. Verifica-se pela Figura 31 que, para o valor de pH 5,5, o experimento apresentou degradação de fenol próxima a 4,5%. Esta remoção pode ser atribuída aos fenômenos de adsorção e fotólise combinados.

Portanto conclui-se que o aumento do pH praticamente impede a degradação de fenol. Com isso, considerou-se desnecessário concluir a realização de experimentos com outros pH. Os melhores valores de degradação são atingidos na faixa de pH entre 2,5 e 3.

Sob condições ácidas, o processo foto-Fenton parece ser controlado pela ciclagem redox da superfície e pelo ferro dissolvido (Fe[II]/Fe[III]) resultante da dissolução dos óxidos de ferro. Em valores de pHs neutros, a contribuição do ferro dissolvido para a ativação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é mínima porque Fe[III] é pouco solúvel (STEFÁNSSON, 2007). Portanto na decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob condições de pH neutro seria esperado um processo catalisado pela superfície, o que não se verificou.

A aplicação de sistemas óxido de ferro / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para oxidação de contaminantes tem sido limitada pela eficiência estequiométrica extremamente baixa da produção de oxidante em valores de pH neutros. A eficiência estequiométrica é definida como a quantidade de fenol decomposto por mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido, ou seja,  $\Delta[\text{fenol}]/\Delta\text{H}_2\text{O}_2 \times 100\%$ , utilizada para comparar a performance de catalisadores. A baixa eficiência é frequentemente atribuída à geração de  $\cdot\text{OH}$  em áreas na superfície do óxido inacessíveis aos contaminantes (PHAM et al., 2009).

Alternativamente, a ativação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por óxidos de ferro poderia produzir oxidantes como espécies de ferro de alta-valência (como o Fe[IV]) menos reativas que  $\cdot\text{OH}$  e que não reagem com os componentes aromáticos adequadamente. Pham et al. (2009) sugere que a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na superfície dos óxidos de ferro devem ocorrer principalmente por um mecanismo não-radical que converte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diretamente em O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O por uma série de reações de transferência de 2<sup>e</sup> (por exemplo, pela presença de vacâncias de oxigênio ou pela ciclagem Fe[IV]/Fe[II] como proposto na Figura 35), sem a produção de  $\cdot\text{OH}$ . Este fenômeno poderia explicar a baixa remoção de fenol quando se aumenta o valor de pH inicial.

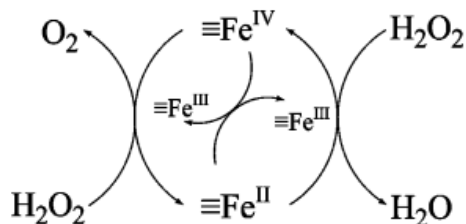


Figura 35 - Mecanismo não-radical com conversão de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diretamente em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  sem a produção de  $\cdot\text{OH}$  (PHAM et al., 2009)

#### 4.2.2 Análise da estabilidade da ferrita

A degradação de fenol ao utilizar catalisadores que contenham ferro é conhecida por realizar-se pelo mecanismo de redox envolvendo o par redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . A estabilidade de espécies reduzidas em soluções ácidas é importante, desde que espécies  $\text{Fe}^{2+}$  têm uma força interiônica mais fraca com  $\text{O}^{2-}$  que espécies  $\text{Fe}^{3+}$ . Quando a espécie  $\text{Fe}^{3+}$  é reduzida à espécie  $\text{Fe}^{2+}$ , ela se torna mais facilmente liberada para a solução (XU et al., 2007).

Como a resistência ao ataque ácido dos catalisadores é um fator importante para a estabilidade destes sólidos, a quantidade de ferro liberado em solução ácida foi medida para a reação catalisada pela ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a  $400^\circ\text{C}$ . Os resultados são apresentados na Figura 36.

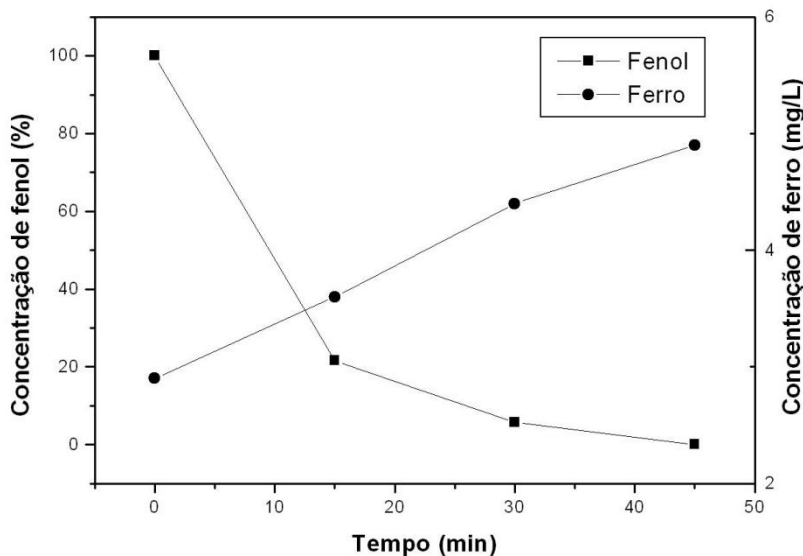


Figura 36 - Dissolução de ferro durante a reação foto-Fenton pela ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a  $400^\circ\text{C}$

Sabe-se que catálise é um fenômeno de superfície. Em todos os espinélios apenas os cátions octaédricos são expostos aos reagentes, que na ferrita estudada corresponderia às espécies  $\text{Fe}^{3+}$ . De fato, estas espécies nos sítios octaédricos na estrutura espinélio são mais ativas que os agregados em aglomerados de óxidos de ferro na superfície dos catalisadores (XU et al., 2007). Como os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  coordenados aos sítios octaédricos tem uma maior estabilidade à dissolução em ácido, espera-se que a oxidação do fenol durante a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , devida à produção do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) da reação, seja atribuída principalmente ao ferro reduzido da superfície, conforme o esquema apresentado na Figura 37. Desta maneira, seria possível empregar o catalisador por vários ciclos de reação foto-Fenton.

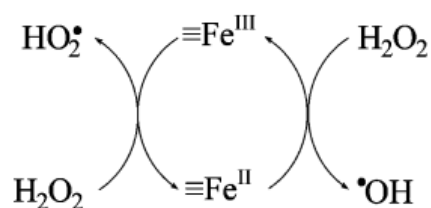


Figura 37 - Mecanismo Haber-Wiss com ciclagem do ferro (Pham et al., 2009).

Xu et al. (2007) empregou o espinélio  $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  na oxidação do fenol por 4 ciclos, e não detectou perdas significativas na atividade catalítica. A hipótese levantada pelos autores seria que os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  se incorporariam na superfície pelas vacâncias octaédricas do catalisador. Uma hipótese razoável de liberação de íons de ferro em solução é a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  a partir do  $\text{Fe}^{3+}$  dos catalisadores, como um resultado da redução das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ . Então, como íons  $\text{Fe}^{2+}$  não podem ser absorvidos pelos catalisadores, a diminuição de  $\text{Fe}^{2+}$  em solução ocorreria pela reoxidação a  $\text{Fe}^{3+}$  na superfície do catalisador. A razão porque as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  não podem ser absorvidas ainda deve ser objeto de estudo (XU et al., 2007).

O processo de degradação do peróxido parece ser controlado pelo ciclo redox superficial e pelos íons de ferro dissolvidos. Sob as condições ácidas, supõe-se que os aglomerados de ferro fora da estrutura tenham sido removidos. Assim, para se testar o uso repetido, submeteu-se a a ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a  $400^\circ\text{C}$  a um ambiente ácido por 24 h. Ao final do período, separou-se o pó por filtração e mediu-se a quantidade de ferro

dissolvido em solução, que correspondeu a 73 % do conteúdo total de ferro. Então aplicou-se o mesmo pó de ferrita a um novo experimento de degradação de fenol. Observou-se perda de atividade catalítica, de forma que a reação foto-Fenton pode ser atribuída exclusivamente aos íons livres de metal liberados.

Este resultado indica que a ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a  $400^\circ\text{C}$  não pode ser reutilizada. Provavelmente as espécies de ferro  $\text{Fe}^{3+}$  não estão associadas aos sítios octaédricos, mais estáveis, mas encontram-se fora da estrutura espinélio. Embora o catalisador não apresente qualquer fase segregada por DRX, pode estar presente em quantidades sob o limiar de detecção, pois se os componentes são microcristalinos ou amorfos, não serão observados. O catalisador poderia exibir o mesmo comportamento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o que implicaria que o ferro estaria presente fora da estrutura. Para a  $\alpha$ -hematita, Pham et al. (2009) obteve baixa degradação de fenol, de aproximadamente 5%, devido à superfície de absorção.

Como se almeja o reaproveitamento dos catalisadores em diversos ciclos de degradação sem que a capacidade catalítica diminua, o conveniente seria testar outra ferrita com diferente estequiometria para a qual os resultados de DRX indicaram maior cristalinidade e maior estabilidade de estrutura, etapa que poderá ser realizada em outro estudo. Outra alternativa seria alterar a rota de síntese da ferrita. Assim, se permitiriam que as espécies  $\text{Fe}^{3+}$  fossem incorporadas à estrutura espinélio, conferindo maior estabilidade à fase. Provavelmente a mudança de atmosfera de síntese de oxidante para inerte, ao utilizar-se nitrogênio ou argônio, impediria a oxidação do manganês em temperaturas superiores, e a consequente desestabilização do catalisador.

Hipóteses que justifiquem a introdução de outros elementos em ferritas, como o manganês e cobalto, relacionam-se com a interação com o ferro. Em primeiro lugar, previniria o ferro de agregar-se em aglomerados, o que resultaria em mudanças no número e propriedades dos sítios reativos. Estas diferenças estruturais poderiam alterar a proximidade relativa dos sítios reativos, que dessa forma afetam as reações entre a superfície e o reagente.

Outro aspecto seria que a dispersão do ferro com estes elementos poderia favorecer mecanismos radicais (séries de passos de transferência  $1^\circ$ ), sobre mecanismos não radicais (passos de transferência  $2^\circ$ ), levando a maior produção de  $\cdot\text{OH}$  durante a

decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ainda, por haver diferença das propriedades eletrônicas do ferro, possivelmente a carga negativa de superfície dos elementos poderia afetar a absorção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na superfície. Deste modo, as interações com o catalisador poderiam alterar as reações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o ferro na superfície do catalisador.

A literatura relata a interessante experiência de degradação de fenol obtida por Pham et al. (2009). Os autores visaram determinar como a presença de sílica e alumínio em catalisador contendo ferro alteraria a ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em pH de valores neutros. A oxidação ocorreu em temperatura ambiente e no escuro. O catalisador FeAlSi-ox alcançou uma eficiência estequiométrica maior 50-80 vezes que os óxidos de ferro sobre a faixa de pH estudada. Assim, propõe-se que novos estudos que envolvam as ferritas mistas de cobalto e manganês, também apresentem em sua composição estes elementos.

Os resultados alcançados indicam que as ferritas mistas de cobalto-manganês apresentam potencial para aplicações reais, porque de modo geral removeram o Fenol em processo foto-Fenton. No entanto, devem-se realizar outros estudos a fim de promover o reuso da ferrita.



## 5. CONCLUSÕES

Os resultados ilustram que o método Pechini permite a obtenção de ferritas puras de cobalto espinélio. As ferritas de cobalto apresentaram maior magnetização de saturação e menor coercitividade na medida em que se elevou a temperatura de calcinação. Do mesmo modo, obtiveram-se ferritas com presença de manganês isentas de fases segregadas, quando calcinadas a 400 °C. Porém nas ferritas  $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,25; 0,5; 0,75; 1$ ) calcinadas acima a partir de 650 °C, houve formação das fases  $\alpha$ -hematita e bixbyite. Tais fases, por serem antiferromagnéticas, fizeram diminuir a magnetização de saturação, o que prejudica a aplicação das ferritas em foto-catálise, pois dificultam a retenção do catalisador pela interação com um campo magnético externo.

Quando aplicadas à foto-catálise, as ferritas apresentaram diferentes percentuais de degradação. O melhor resultado foi atingido pela utilização da ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a 400 °C, com rendimento catalítico de 100% em 45 minutos de irradiação, com mineralização de cerca de 90% do fenol. A micrografia obtida por MEV para esta composição revelou morfologia esférica para as partículas, com forte tendência à aglomeração. As medidas BET revelam que as partículas têm dimensões nanométricas.

A variação da concentração de peróxido de hidrogênio permitiu encontrar a concentração inicial ótima de  $15 \text{ mmolL}^{-1}$  para a degradação de fenol, com a utilização da ferrita  $\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  calcinada a 400 °C em 0,15% (massa/volume). Apesar da alta remoção de fenol, não foi possível o reuso da ferrita posteriormente à fotodegradação, o que se deve à baixa incorporação do ferro aos sítios octaédricos da estrutura espinélio, mais estáveis ao ataque ácido do meio, de forma que o ferro solubiliza-se na solução. O método Pechini, ao utilizar-se atmosfera oxidante, permite obter ferritas mistas de Co e Mn com alto poder de catálise para degradação de poluentes orgânicos, ainda que não tenham sido possível estabilizar o ferro na estrutura do catalisador, o que será objeto de estudos futuros.

## 5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Testar a estabilidade das ferritas calcinadas em temperaturas maiores que 400 °C, no que diz respeito ao reuso da ferrita.
- Sintetizar os pós de ferrita com troca de atmosfera de calcinação para inerte, a fim de evitar a oxidação do manganês.
- Refazer os estudos de catálise para as novas ferritas, objetivando a incorporação das espécies de ferro aos sítios octaédricos, o que tornaria o material mais resistente para a reutilização.
- Buscar desenvolver maiores eficiências de degradação pelo catalisador em menores liberações de íons metálicos.
- Inserir na composição das ferritas outros cátions, como alumínio e silício, devido à possibilidade de uso em pH neutro.
- Sintetizar os pós de ferrita utilizando outros métodos, como por exemplo o sol-gel.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMIN, A.; NEWNHAM, R. E. Thermistors. **Key engineering materials**, v. 66-67, n. 861, p. 339-374, 1992.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.

AQUINO, S. F.; LACERDA, C. A.; RIBEIRO, D. R. Use of Ferrites Encapsulated with Titanium Dioxide for Photodegradation of Azo Dyes and Color Removal of Textile Effluents. **Environmental Engineering Science**, v. 27, n. 12, p. 1049-1059, 2010.

ASSALIN, M. R.; SILVA, P. L. D.; DURÁN, N. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 24-27, 2006.

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Físico-química**. 7 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004. v. 3.

AZADMANJIRI, J. Preparation of Mn–Zn ferrite nanoparticles from chemical sol–gel combustion method and the magnetic properties after sintering. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 44-46, p. 4170-4173, 2007.

BARBENI, M. et al. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 16, n. 10-12, p. 2225-2237, 1987.

BENITEZ, F. J. et al. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1271-1277, 2000.

BIGDA, R. J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, v. 91, n. 12, p. pp. 62-66, 1995.

BLAS DEL HOYO, A. **Modelización de la histéresis magnética y su aplicación al cálculo numérico en máquinas eléctricas**. 2006. 590f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica), Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona-Soria, 2006.

BOZZI, A. et al. Abatement of oxalates catalyzed by Fe-silica structured surfaces via cyclic carboxylate intermediates in photo-Fenton reactions. **Chemical Communications**, v. 60, n. 19, p. 2202-2203, 2002.

CALERO-DDELIC, V. L.; RINALDI, C. Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite (Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 314, n. 1, p. 60-67, 2007.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. Ed. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: LCT, 2008. 705 p. Original em inglês.

CETESB. **Qualidade de águas interiores no estado de São Paulo**. São Paulo, 2009. 43 p. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/variaveis.pdf>>, Acesso em: 15 out. 2010.

CHIANG, Y.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics**: principles for ceramic science and engineering. New York: John Wiley & Sons, 1997. 522 p.

CHOI, H. N. et al. A Study of Co Substituted Mn-Ferrite,  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ . **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 45, n. 6, p. 2554-2556, 2009.

CHUNHUA YAN et al. Sol-gel synthesis, magnetic and magneto-optical properties of  $CoFe_{2-x}Tb_xO_4$  nanocrystalline films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, n. 3, p. 396-402, 1999.

CLESCERL, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. Ed. New York: New York American Public Health Association, 1998.

COSTA, R. C. C. et al. Novel active heterogeneous Fenton system based on  $Fe_{3-x}M_xO_4$  (Fe, Co, Mn, Ni): the role of  $M^{2+}$  species on the reativity towards  $H_2O_2$  reations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p. 171-178, 2006.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. Ed. Massachusetts: Addison Wesley, 1978.

CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1972.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, 2004.

DANTAS, T. L. P. et al. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite  $Fe_2O_3$ /carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1-2, p. 77-82, 2006.

DUONG, G. V.; GROESSINGER, R.; SATO TURTELLI, R. Driving mechanism for magnetoelectric effect in  $CoFe_2O_4$ - $BaTiO_3$  multiferroic composite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, n. 2, p. 1157-1159, 2007.

EISENHAUER, H. R. Oxidation of Phenolic Wastes. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 36, n. 9, p. 1116-1128, 1964.

FELTRE, R. **Química**: volume 3. 6. Ed. São Paulo: Moderna, 2004. 427 p.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, n. 4, p. 899-910, 1894.

FOLIN, O.; CIOCALTEU, V. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. **Journal of Biological Chemistry**, v. 73, p. 627-650, 1927.

FRÖHLICH, C.; BRUSA, R. W. Solar-radiation and its variation in time. **Solar Physics**, v. 74, n. 1, p. 209-215, 1981.

GAJBHIYE, N. S.; BALAJI, G. Synthesis, reactivity, and cations inversion studies of nanocrystalline MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles. **Thermochimica Acta**, v. 385, n. 1-2, p. 143-151, 2002.

GARCÍA-CERDA, L. A. et al. Preparación de compósitos magnéticos mediante la síntesis in situ de nanopartículas. **Superficies y vacío**, v. 19, n. 1, p. 20-24, 2006.

GARCÍA-CERDA, L. A.; MONTEMAYOR, S. M. Synthesis of CoFeO nanoparticles embedded in a silica matrix by the citrate precursor technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 294, n. 2, p. e43-e46, 2005.

GIMENES, R. **Síntese e caracterização de compósitos poli(fluoreto de vinilidenotriuretileno)/titanato de bário para uso em regeneração tecidual guiada**. 2005. 187f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2005.

GONZÁLEZ-GARCÍA, C. M. et al. Ionic surfactant adsorption onto activated carbons. **Journal of colloid and interface science**, v. 278, n. 2, p. 257-64, 2004.

GRIGOR'eva, V. V.; GOLUBEVA, I. V. Niobium (V) citrato-complexes. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 20, n. 4, 1975.

GUÉLOU, E. et al. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 44, n. 1, p. 1-8, 2003.

GUO, J.; ALDAHAN, M. Catalytic wet air oxidation of phenol in concurrent downflow and upflow packed-bed reactors over pillared clay catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 3, p. 735-746, 2005.

HABER, F.; WEISS, J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 147, n. 861, p. 332-351, 1934.

HAINES, P. **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**. Cambridge: Royal Society Of Chemistry, 2002. 234 p.

HARRISON, K. **Chemistry, structure and 3D molecules**. Disponível em: < <http://www.3dchem.com/molecules.asp?ID=100#> >. Acesso em: 13 junho 2011.

IVANOVSKAYA, M. I.; TOLSTIK, A. I.; PAN'KOV, V. V. Synthesis of  $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$  by low-temperature spray pyrolysis. **Inorganic Materials**, v. 45, n. 11, p. 1309-1313, 2009.

KAMBALE, R. C. et al. The effect of Mn substitution on the magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite synthesized by an autocombustion route. **Smart Materials and Structures**, v. 18, n. 11, p. 115028, 2009.

KAMBALE, R. C. et al. Structural and magnetic properties of  $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) spinel ferrites synthesized by combustion route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, n. 1-2, p. 568-571, 2010.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, n. 9, p. 1235-43., 2004.

KEITH, L. H.; TELLIARD, W. A. Priority Pollutants: I. A Perspective View. **Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 4, p. 416-23, 1979.

KIWI, J. et al. Catalytic  $Fe^{3+}$  Clusters and Complexes in Nafion Active in Photo-Fenton Processes. High-Resolution Electron Microscopy and Femtosecond Studies. **Langmuir**, v. 18, n. 23, p. 9054-9066, 2002.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures**: for polycrystalline and amorphous material. 2. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1974, 966 p.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SELANEC, I. Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. **Chemosphere**, v. 65, n. 1, p. 65-73, 2006.

LANGE, L. C. et al. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LEE, D. H. et al. Characterization of the magnetic properties and transport mechanism. **Solid State Communications**, v. 96, n. 7, p. 445-449, 1995.

LI, F. B. et al. Effect of Oxalate on Photodegradation of Bisphenol A at the Interface of Different Iron Oxides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 3, p. 781-787, 2007.

LICK, I. D.; SORIA, D. B. Synthesis of  $MnFeO_3$  from the oxidative thermal decomposition of  $Mn[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ . **Journal of the Argentine Chemical Society**, v. 97, n. 1, p. 102-108, 2009.

LIU, R.-M. et al. Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 59, n. 1, p. 117-25, 2005.

LOKHANDE, C. D. et al. Structural and magnetic properties of single-step electrochemically deposited nanocrystalline cobalt ferrite thin films. **Current Applied Physics**, v. 8, n. 5, p. 612-615, 2008.

LUNHONG AI, J. J. Influence of annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of spinel nanocrystalline cobalt ferrites. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 1, p. 284-288, 2010.

MACIEL, R.; SANT'ANNA, G. L.; DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 57, n. 7, p. 711-719, 2004.

MAIA, N. B.; MARTOS, H. L.; BARRELLA, W. **Indicadores ambientais: conceitos e aplicações**. São Paulo: EDUC/COMPED/INEP, 2001. 285 p.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**. 6. Ed. São Paulo: Editora Thomson Learning Ltda, 2006, 918 p.

MELERO, J. A. et al. Crystallization mechanism of Fe-MFI from wetness impregnated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> amorphous xerogels: Role of iron species in Fenton-like processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 74, n. 1-3, p. 11-21, 2004.

MOHAMED, R. M. et al. Structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders synthesized using organic acid precursor method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 198-199, n. 14, p. 2058-2064, 2010.

MORENO, J. C. et al. Evaluación del Peróxido de Hidrógeno en la Oxidación de Fenol con Hierro Soportado Sobre Tela de Carbón Activado. **Información tecnológica**, v. 18, n. 2, p. 67-72, 2007.

MSOMI, J. Z. et al. Structural and magnetic properties of Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 5, p. 471-474, 2011.

NASERI, M. G. et al. Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 13, p. 1745-1749, 2011.

NAVARRO, R. R.; ICHIKAWA, H.; TATSUMI, K. Ferrite formation from photo-Fenton treated wastewater. **Chemosphere**, v. 80, n. 4, p. 404-9, 2010.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33-55, 2003.

- NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P.; MODÉ, D. F. Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato. **Eclética Química**, v. 27, n. 1, p. 1678-4618, 2002.
- NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.
- NOORJAHAN, M. et al. Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, n. 4, p. 291-298, 2005.
- OLIVEIRA, L. C. A. et al. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, n. 1, p. 117-124, 2007.
- OVEJERO, G. et al. Wet Peroxide Oxidation of Phenolic Solutions over Different Iron-Containing Zeolitic Materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 18, p. 3921-3928, 2001.
- PHAM, A. L. T. et al. A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 23, p. 8930-5, 2009.
- PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**, v. 48, n. 10, p. 1047-1060, 2002.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.
- REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. New York: John Wiley & Sons, 1995. 658 p.
- RIGG, T.; TAYLOR, W.; WEISS, J. The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions. **Journal of Chemical Physics**, v. 22, n. 4, p. 575-577, 1954.
- SAHU, P.; DE, M.; ZDUJIC, M. Microstructural characterization of the evolved phases of ball-milled alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder in air and oxygen atmosphere by Rietveld analysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, n. 3, p. 864-876, 2003.
- SANKARANARAYANAN, V.; SREEKUMAR, C. Precursor synthesis and microwave processing of nickel ferrite nanoparticles. **Current Applied Physics**, v. 3, n. 2-3, p. 205-208, 2003.



SHAW, D. J. **Introduction to Colloid & Surface Chemistry**. 4. Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1996.

SILVA, M. R. A. et al. Phenol removal using Zn and Mn ferrites catalyst obtained from spent batteries. In: EUROPEAN CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES, 2., 2009, Cyprus.

SILVA, V. J. et al. Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 1, n. 2, p. 09-17, 2006.

SIMÕES, A. N. et al. Obtenção de ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 2, p. 26-31, 2009.

SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (United States). M. P. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form a capacitor**. US 3330697, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.

STEFÁNSSON, A. Iron(III) hydrolysis and solubility at 25 °C. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 17, p. 6117-6123, 2007.

THAKUR, A.; SINGH, M. Preparation and characterization of nanosize Mn<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite by citrate precursor method. **Ceramics International**, v. 29, n. 5, p. 505-511, 2003.

UNESP. **Informações de segurança sobre produtos químicos**, 2011. Disponível em: < <http://www.qca.ibilce.unesp.br/prevencao/produtos/fenol.html>>. Acesso em: 10 abril 2011

UPADHYAY, C. et al. Mössbauer studies of nanosize Mn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 326, n. 1-2, p. 94-97, 2001.

VALDÉS-SOLÍS, T. et al. Encapsulation of nanosized catalysts in the hollow core of a mesoporous carbon capsule. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 1, p. 239-243, 2007a.

VALDÉS-SOLÍS, T. et al. Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting route as a highly active Fenton catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 12, p. 2037-2042, 2007b.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 4. Ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1984.

VARMA, P. et al. Magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by solid state, citrate precursor and polymerized complex methods: A comparative study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, n. 1-2, p. 298-303, 2008.

VICENTE, J.; ROSAL, R.; DIAZ, M. Noncatalytic oxidation of phenol in aqueous solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 1, p. 46-51, 2002.

VOGELPOHL, A.; KIM, S. M. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 33-40, 2004.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in fine particle technology**. Norcross: Micromeritics Instrument Corp, 1997. 301 p.

XI, G.; LI, Y.; LIU, Y. Study on preparation of manganese–zinc ferrites using spent Zn–Mn batteries. **Materials Letters**, v. 58, n. 7-8, p. 1164-1167, 2004.

XU, A. et al. Activity and leaching features of zinc-aluminum ferrites in catalytic wet oxidation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1-2, p. 449-56, 2007.

YÁÑEZ-VILAR, S. et al. A simple solvothermal synthesis of  $MFe_2O_4$  (M=Mn, Co and Ni) nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 10, p. 2685-2690, 2009.

YU, J. F. et al. Studies on phenol hydroxylation with hydroxylation with hydrogen peroxide over spinel-type cadmium ferrite. **Chemical Journal of Chinese Universities**, v. 17, n. 12, p. 1930-1931, 1996.

ZAZO, J. A. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, n. 3-4, p. 261-268, 2006.

ZHANG, Y. C.; TANG, J. Y.; HU, X. Y. Controllable synthesis and magnetic properties of pure hematite and maghemite nanocrystals from a molecular precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 462, n. 1-2, p. 24-28, 2008.

ZHAO, J.; LIU, Z.; SUN, D. TPO–TPD study of an activated carbon-supported copper catalyst–sorbent used for catalytic dry oxidation of phenol. **Journal of Catalysis**, v. 227, n. 2, p. 297-303, 2004.

ZUO, Y.; ZHAN, J.; WU, T. Effects of monochromatic UV-visible light and sunlight on Fe(III)-catalyzed oxidation of dissolved sulfur dioxide. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 195-210, 2005.