



FERNANDA HELEN DE SOUZA SANTOS

**ESTUDO E APLICAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO NA DEGRADAÇÃO DO POLUENTE DIURON
ATRAVÉS DE IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E MICRO-
ONDAS ACOPLADAS (UV/MO)**

São Luís
2021



FERNANDA HELLEN DE SOUZA SANTOS

**ESTUDO E APLICAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO NA DEGRADAÇÃO DO POLUENTE DIURON
ATRAVÉS DE IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E MICRO-
ONDAS ACOPLADAS (UV/MO)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Colegiado de Curso da Engenharia Química
do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da
Universidade Federal do Maranhão, como parte
dos requisitos para obtenção do diploma de
Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento

Santos, Fernanda Hellen de Souza.

Estudo e aplicação do processo oxidativo avançado na degradação do poluente diuron através da irradiação ultravioleta e micro-ondas acopladas UV/MO / Fernanda Hellen de Souza Santos. - 2021.

53 f.

Orientador(a): Ulisses Magalhães Nascimento.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2021.

1. Degradação. 2. Diuron. 3. Hematita. 4. Irradiação UV. 5. Processo Oxidativo Avançado. I. Nascimento, Ulisses Magalhães. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. ULISSES MAGALHÃES NASCIMENTO
Orientador – DETE/CCET/UFMA

Prof. Dr. HARVEY ALEXANDER VILLA VÉLEZ
Professor – DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. ROMILDO MARTINS SAMPAIO
Professor – DEEQ/CCET/UFMA

06 de abril de 2021

Dedico este trabalho a minha mãe e família, que sempre apoiaram na jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por me dar forças para superar todos os momentos difíceis, os obstáculos e alcançar as conquistas da minha vida. Para Ele toda hora e toda glória.

A minha avó Josefa (*in memoriam*) que desde a primeira infância ensinou que apenas pelo poder da educação poderíamos alcançar grandes feitos e o conhecimento é o maior legado que não pode ser tomado.

A minha mãe Simone, minha maior incentivadora e crítica, que sempre me apoiou em todos os momentos e esteve presente na minha vida acadêmica. Ela que acompanhou meu choro, meu riso, minhas dúvidas e acredita meu no potencial.

As minhas tias Telma, Arlete, minha madrinha Terezinha, meus tios Nildo, Carlos e meu pai Wellington, me apoiaram com incentivos financeiros, caronas e conversas sobre a importância da educação.

Ao meu orientador Prof. Dr Ulisses Magalhães, que acreditou no meu potencial e me concedeu a oportunidade de iniciar minha vida científica com programa de IC.

Aos meus amigos da graduação Paulo Sérgio, Aline Medeiro, Everton Holanda, Kelle Jéssica, o Nilton Mafra, Luís Felipe e Nielson Brito que estão comigo desde início do curso, onde passamos por vários momentos engraçados, estressantes, outros que só o apoio de amigos para aguentar os altos e baixos da graduação.

Ao meu amigo Dianderson Cristiano, que conheci nos últimos anos da graduação e me ajudou quando mais precisei em situações dentro e fora do curso de Engenharia.

Ao meu colega de laboratório e amigo Paulo Diniz, com o qual dividi vários laboratórios (UFMA-IFMA) que não consigo lembrar os nomes, mas me ensinou e teve paciência durante todos esses anos de IC nos processos de sínteses, análises, degradações e diversas dicas principalmente com reator das sínteses.

Aos professores do curso Engenharia Química da UFMA, que se esforçaram para que seus conhecimentos fossem repassados aos seus alunos. Em especial ao professor Harvey Vélez coordenador da LEQS e que sempre incentivou, apoiou e tratou com carinho seus alunos.

“Para tudo há um tempo, para cada coisa há um momento debaixo do céu”

Eclesiastes, 3:1

SANTOS, Fernanda Hellen de Souza. **Estudo e aplicação do processo oxidativo avançado na degradação do poluente diuron através da irradiação ultravioleta e micro-ondas acopladas (UV/MO)**. 2021. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

RESUMO

Os contaminantes emergentes encontrados nos ambientes aquáticos, afetam a sobrevivência e interferem no ecossistema destes meios. O estudo de técnicas para degradação desses contaminantes tem como destaque os Processos Oxidativos Avançados (POAs) em que o radical hidroxila (OH) e o agente oxidante (Fe) potencializam os resultados. O objetivo deste trabalho foi sintetizar hematita, pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, sem uso de solventes orgânicos, com catalisador, visando avaliar seu emprego na fotodegradação do herbicida Diuron. A atividade catalítica foi estudada pela taxa de degradação do herbicida, e os efeitos do pH, concentração do catalisador e razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ foram avaliados por intermédio do planejamento fatorial 2^3 . A caracterização da morfologia, área superficial e band gap das partículas foram analisadas pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG), Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Espectroscopia de Reflectância Difusa, respectivamente. Para o processo de síntese as variáveis tempo e concentração tiveram seus níveis experimentais pré-definidos. Com base no banco de dados cristalográficos, as análises de DRX, confirmaram a não existência de picos secundários. A micrografia revelou partículas no formato esférico com tamanho variando entre 300 a 700 nm. A amostra proporcionou um band gap de 2,04. A área superficial encontrada de 125,495 m^2/g tornou-se um fator decisivo para a aplicação da amostra sintetizada na degradação do herbicida Diuron, pois quanto maior área, maior será a superfície de contato reacional, acelerando a degradação. O ensaio 3 apresentou uma taxa de degradação de 71,59%, obtida com pH 3,0, razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 2:1 e concentração de catalisador de 40 mg/L.

Palavras-chave: Processo Oxidativo Avançado. Degradação. Irradiação UV. Diuron. Hematita

SANTOS, F. H. S. **Study and application of the advanced oxidative process in the degradation of the diuron pollutant through ultraviolet irradiation and coupled microwaves (UV / MO).** 2021. 53 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

ABSTRACT

Emerging contaminants found in aquatic environments affect survival and interfere with the ecosystem of these environments. The study of techniques for the degradation of these contaminants is highlighted by the Advanced Oxidative Processes (POAs) in which the hydroxyl radical (OH) and the oxidizing agent (Fe) enhance the results. The objective of this work was to synthesize hematite, by the hydrothermal method assisted by microwave, without the use of organic solvents, with catalyst, aiming to evaluate its use in the photodegradation of the herbicide Diuron. The catalytical activity was studied by the rate of degradation of the herbicide, and the effects of pH, catalyst concentration and molar ratio of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ were measured through factorial design 2^3 . The characterization of the particle's morphology, surface area and band gap were analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy with field emission (SEM-FEG), Brunauer-Emmett-Teller Method (BET) and Spectroscopy of Diffuse Reflectance Spectroscopy, respectively. For the synthesis process, the time and concentration variables had their experimental levels pre-defined. Based on the crystallographic database, XRD analyzes confirmed the absence of secondary peaks. The micrograph has revealed particles in the spherical shape with sizes ranging from 300 to 700 nm. The sample provides a 2,04 band gap. The surface area found of 125,495 m^2/g has become a decisive factor for the application of the synthesized sample in the degradation of the herbicide Diuron, because the larger area, the greater the reaction contact surface, accelerating the degradation. The experiment 3 presented a degradation rate of 71.59% that was obtained with pH 3,0, 2:1 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ molar ratio and 40 mg / L catalyst concentration.

Keywords: Advanced Oxidative Process. Degradation. UV Irradiation. Diuron. Hematite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula unitária hexagonal da hematita	17
Figura 2 – Espectro Eletromagnético	19
Figura 3 – Esquema Representativo do Aquecimento Micro-Ondas	20
Figura 4 – Consumo e agrotóxicos e produtos afins no Brasil de 2000-2019.....	22
Figura 5 – Quantidade de agrotóxico comercializado por classe de periculosidade ambiental (toneladas de IA)	23
Figura 6 – Fórmula estrutural do herbicida Diuron.....	24
Figura 7 – Esquema representativo da foto-ativação da partícula de um semicondutor	28
Figura 8 – Fluxograma da Síntese de Hematita.....	29
Figura 9 – Representação esquemática do sistema de fotodegradação	32
Figura 10 – Lâmpada com tubo de descarga (LDE).....	32
Figura 11 – Difratoograma da Síntese da Hematita	37
Figura 12 – Micrografia da amostra através do processo Hidrotermal assistido por Micro-ondas e Histogramas para distribuição de tamanho.	38
Figura 13 – Espectroscopia de Reflectância Difusa para Transição	39
Figura 14 – Isoterma de Adsorção e dessorção de N ₂ e Distribuição de diâmetro de poro da amostra de Fe ₂ O ₃	40
Figura 15 – Gráfico de Pareto para Degradação do Diuron	42
Figura 16 – Curvas de nível para a Degradação do Diuron: (a) Concentração de Fe ₂ O ₃ e pH; (b) Razão molar de H ₂ O ₂ /Fe ₂ O ₃ e pH.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fórmula química e conteúdo teórico de ferro dos principais minerais portadores de ferro.....	16
Tabela 2 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde humana	22
Tabela 3 – Sistemas dos Processos Oxidativos Avançados	25
Tabela 4 – Matriz de Planejamento com os Níveis e Variáveis selecionadas	33
Tabela 5 – Matriz de planejamento 2 ³ com variáveis codificadas e reais	33
Tabela 6 – Síntese de Hematita a 180 °C	36
Tabela 7 – Níveis codificados e reais do planejamento experimental para medir a Porcentagem de Degradação.	41
Tabela 8 – Análise de Variância para Degradação do Diuron por foto-Fenton	43
Tabela 9 – Percentual de Peróxido de Hidrogênio Residual	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Analysis of Variance
USEPA	United States Environmental Protection Agency
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
HAPs	Pesticidas E Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
EPs	Poluentes Emergentes
POAs	Processos Oxidativos Avançados
MO	Micro-ondas
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
(UV/Vis)	Espectroscopia no Ultravioleta Visível
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LDE	Lâmpada de Descarga
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
EPÍGRAFE.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS.....	x
SUMÁRIO.....	xi
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo geral.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Hematita.....	16
3.2 MÉTODO HIDROTÉRMICO.....	18
3.2.1 MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS.....	18
3.3 CLASSIFICAÇÃO DOS POLUENTES.....	20
3.3.1 Agrotóxicos no Brasil.....	21
3.3.2 Diuron.....	23
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	25
3.4.1 Processo Fenton.....	26
3.4.2 Processo Foto-Fenton.....	27
4 METODOLOGIA.....	29
4.1 Síntese de Hematita em Sistema Hidrotérmico assistida por micro-ondas.....	29
4.2 CARACTERIZAÇÃO.....	30
4.2.1 Difração de Raio X.....	30
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão por Emissão de Campo (MEV-FEG).....	30
4.2.3 Determinação de Área Superficial.....	30
4.2.4 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Visível (DRS).....	31
4.3 Sistema Reacional de Degradação.....	31
4.3.1 Lâmpada de Descarga sem Eletrodo.....	32
4.3.2 Planejamento Fatorial (b^k).....	33
4.4 Degradação do Diuron.....	34
4.5 Peróxido Residual.....	34
4.6 Análise Cromatográfica.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 Síntese de Hematita em Sistema Hidrotermal assistida por micro-ondas.....	36
5.2 CARACTERIZAÇÃO.....	36
5.2.1 Difração de Raio X.....	36
5.2.2 Análise Morfológica de Hematita.....	37
5.2.3 Área Superficial.....	38
5.2.4 Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa.....	39
5.3 Testes de Fotodegradação.....	40

5.3.1 Planejamento Fatorial.....	41
6 CONCLUSÃO.....	46
REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

Grande parte da contaminação nos ambientes aquáticos é causada pelos descartes de efluentes diários de substâncias sem tratamento, conhecidas como poluentes emergentes, que englobam diferentes compostos químicos, tais como fármacos, produtos de higiene, agrotóxicos, etc. e, cuja presença não é detectada ou ainda não possuem legislação regulatória adequada, apesar do alto potencial de risco à saúde humana e ao meio ambiente (FARRÉ et al., 2006).

O herbicida Diuron é bastante empregado na agricultura e em tintas anti-incrustantes, apesar do seu potencial tóxico e carcinogênico (FARRÉ et al., 2006). Esse composto é capaz de contaminar os solos e lençóis freáticos, comprometendo a qualidade da água. Isso acontece devido a sua alta estabilidade química, baixa solubilidade em água e tempo de meia vida de até um ano, fazendo-se necessário, além do monitoramento, tratamentos adequados para sua eliminação do ecossistema (UMALI et al., 2012).

As técnicas de degradação através do processo de oxidação têm ampla visibilidade, particularmente pelo lado econômico, já que apresentam menor custo quando comparado a outros tipos de tratamento de efluentes residuais. Neste sentido, merece destaque os meios de oxidação por ar úmido, oxidação com água supercrítica e os Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os POAs são considerados processos de decomposição eficientes por possibilitar a degradação química e/ou mineralização de diferentes compostos orgânicos (VORONTSOV, 2019). Eles empregam radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) ou sulfato (SO_4^-), como agentes oxidantes, combinado a irradiação de energia UV (ou ultrassom) e catalisador. O Ferro é um dos metais mais utilizados para ativar o H_2O_2 e produzir $\cdot\text{OH}$, através de um processo denominado Fenton.

A aplicação do processo Fenton tem sido amplamente estudada pela comunidade científica, apresentado boa eficiência na degradação de grande quantidade de compostos. Apesar de suas vantagens, a aplicação do processo Fenton em escala industrial ainda não tem sido feita de forma intensiva, em razão, sobretudo, ao fato deste processo apresentar um grande potencial para geração de lodo pela precipitação de íons Fe^{3+} como hidróxido (PIGNATELLO, 2006). Com o intuito de reduzir essa limitação, diferentes autores vêm desenvolvendo pesquisas utilizando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em associação com elemento férrico, no caso óxido de ferro (Fe_2O_3), para degradação de poluentes orgânicos, cujo processo recebe a denominação de Fenton Heterogêneo (AMETA et al., 2018).

É importante evidenciar que o processo Fenton Heterogêneo ainda não foi suficientemente estudado, especialmente no que se refere ao emprego desse processo de degradação para contaminantes emergentes. Desse modo, o presente estudo pode contribuir para o tratamento de efluentes tóxicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a aplicação do processo oxidativo avançado com irradiação de energia ultravioleta e micro-ondas na degradação do Diuron utilizando como catalisadores nanopartículas de hematita.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar hematita pelo método verde hidrotermal de micro-ondas livre de solventes orgânicos;
- Caracterizar a hematita através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Espectroscopia de Reflectância Difusa;
- Elaborar um reator fotoquímico que seja permeável à radiação UV e MO;
- Investigar e avaliar as variáveis independentes que influenciam o processo de degradação foto-Fenton do poluente Diuron empregando um planejamento experimental do tipo fatorial completo;
- Determinar a eficiência da degradação do poluente Diuron.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hematita

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, representando 4,5% em massa da mesma, superado apenas pelo oxigênio, silício e alumínio (CARVALHO et al., 2014). Não obstante, apesar de estar presente na composição de vários minerais, apenas alguns destes podem ser explorados para a obtenção do minério férrico, seja pela quantidade desse elemento nesses minerais, seja pela concentração ou distribuição como são encontrados nas rochas que formam os corpos de minério.

Os minérios de ferro explorados de forma econômica, podem ser classificados de acordo com a composição química. Os minerais, classificam-se em: óxidos, carbonatos, sulfetos e silicatos. Os óxidos têm uma expressividade maior para obtenção do ferro. Os principais minerais e seus respectivos teores de ferro são descritos na Tabela 1.

Tabela 1- Fórmula química e conteúdo teórico de ferro dos principais minerais portadores de ferro

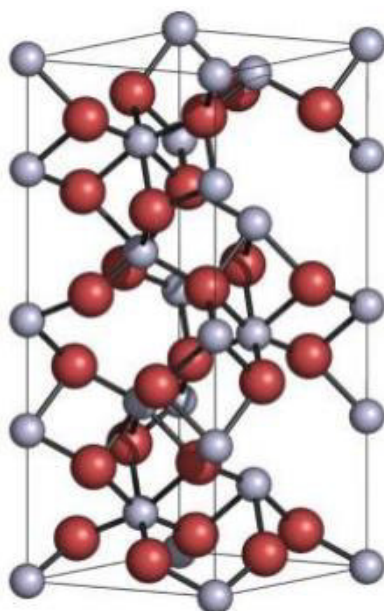
Mineral	Fórmula Química	Conteúdo teórico de ferro (% em massa)
Magnetita	Fe_3O_4	72,4
Hematita	Fe_2O_3	69,9
Goethita	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	62,9
Limonita	$2 Fe_2O_3 \cdot 3 H_2O$	59,8
Ilmenita	$FeTiO_3$	36,8
Siderita	$FeCO_3$	48,2
Pirita	FeS_2	46,6
Pirrotita	$Fe(1-x) S_3$	61,0

Fonte: CARVALHO, et al., (2014)

Os óxidos de ferro representam um grupo de minerais com uma diversidade de composição química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, físico-químicas, elétricas e morfológicas, os quais possuem importantes aplicações pela ótica tecnológica e científica. Entre as diversas aplicações em que os óxidos são empregados, destacam-se os processos envolvendo catálise e adsorção, principalmente devido as suas propriedades de oxirredução e texturais (SCHWERTMANN, 2000). Os adsorventes e catalisadores a base de óxidos de ferro têm sido usados em diversos processos industriais (GONCALVES, 2008; PERGHER, 2005).

A hematita é um óxido de ferro encontrado em rochas e no solo. Possui cor vermelho sangue, de onde seu nome origina-se (do grego haima = sangue). Esse óxido, de fórmula Fe_2O_3 , consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais (GUIMARÃES, 2008), no qual proporciona a estrutura cristalina, como apresentado na Figura 1, gerando célula unitária íons de oxigênio, empilhados ao longo da direção (001), ou seja, os planos dos ânions são paralelos ao plano (001). A hematita cristaliza no sistema de cristal trigonal, com parâmetros de rede de $a = b = 5,031 \text{ \AA}$ e $c = 13,737 \text{ \AA}$, e número de coordenação 6 (CORNELL, 2003).

Figura 1- Célula unitária hexagonal da hematita



Fonte: Rollmann et al., (2004).

Por apresentar propriedades semicondutoras, a hematita tem sido largamente estudada para degradação de poluentes em meio aquoso (SILVA, 2011). Na degradação, os buracos fotogerados na banda de valência são capazes de oxidar a molécula de água para formar espécies com alto teor oxidante e não seletivas, e formar radicais ($\cdot\text{OH}$), os quais conseguem degradar contaminantes orgânicos, tais como, compostos organoclorados e corantes têxteis, que são compostos que requererem outras técnicas de degradação além dos métodos convencionais, devido à complexidade química dos compostos. As moléculas orgânicas, de acordo com o grau de oxidação, podem se degradar para formação de água, CO_2 e sais minerais.

A principal característica do óxido é o baixo custo de aquisição, que o favorece frente a outros tipos de métodos. Com isso os métodos adotados nas sínteses são o processo de co-

precipitação (MANSOUR et al., 2018), microemulsão (HAN et al., 2011), sol-gel (KOPANJA et al., 2016) e hidrotermal (TADIC et al., 2017).

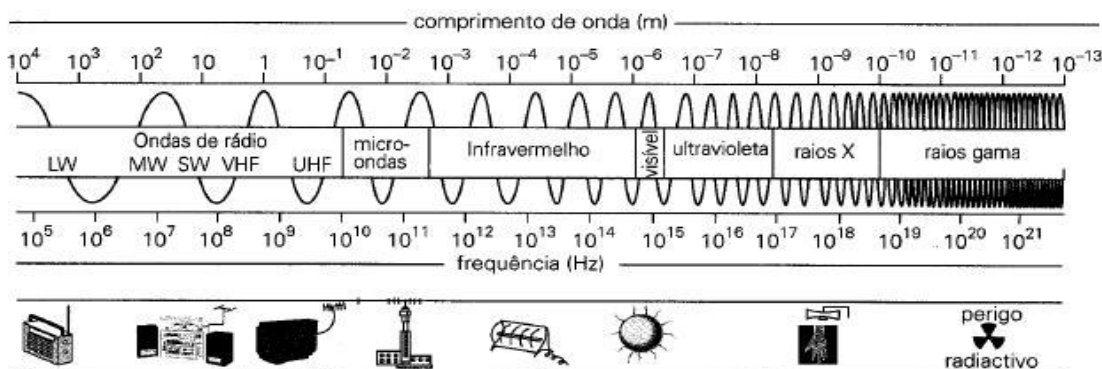
3.2 MÉTODO HIDROTÉRMICO

Na síntese pelo método hidrotérmico, acontecem diversas reações químicas em meio aquoso acima da temperatura ambiente (superior a 100 °C) sob níveis de pressão superiores a 1 atm (LIANG et al., 2011). Essa alta pressão favorece os estados das fases em solução com temperaturas muito altas. Com isso, a fase em solução ganha a funcionalidade de transportar a massa, permitindo rápida cinética de mudança de fase. Desse modo, o método é adequado para preparo de partículas com alta cristalinidade, no caso da síntese de hematita (DE PAULA, 2008).

Existem algumas vantagens dessa técnica frente aos métodos tradicionais usados para sintetizar os óxidos, além de outros materiais cerâmicos. Esse método não utiliza temperaturas muito elevadas na calcinação durante o tratamento térmico, além de empregar reagentes de baixo custo. Outro fator importante, diz respeito à redução nas etapas de processo, pela eliminação da moagem do material, causando menor consumo de energia e tempo. Alguns parâmetros podem influenciar na morfologia e cristalinidade da amostra, como as variáveis dependentes e independentes pressão, temperatura, pH e tempo de reação que interfere diretamente no tamanho e nas características das partículas (DE PAULA, 2008).

3.2.1 MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

A principal funcionalidade do micro-ondas é de aquecer materiais, em intervalo com rápida eficiência utilizando ondas eletromagnéticas com frequências que variam entre 0,30 a 300 GHz, como demonstrado na Figura 2, isso acontece devido as interações moleculares com o campo eletromagnético. A irradiação é resultante do aquecimento interno por meio da interação da energia de micro-ondas com os dipolos contidos no meio reacional (WERMUTH, 2019).

Figura 2 - Espectro Eletromagnético

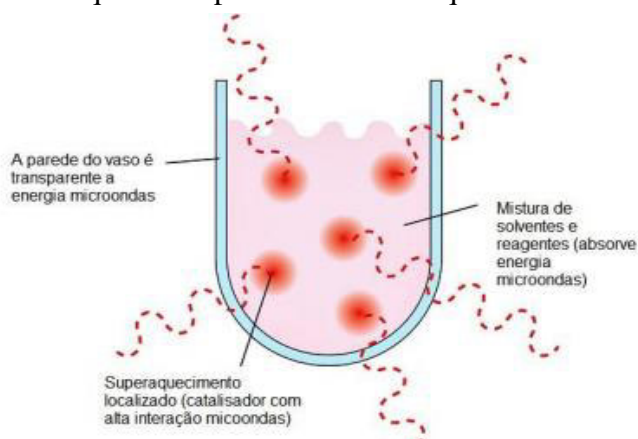
Fonte: LEITE et al., (2012).

Os primeiros estudos a respeito do método hidrotérmico associado com aquecimento por micro-ondas foram descritos em 1992 e envolveram alguns óxidos sintetizados, como TiO_2 , ZrO_2 e Fe_2O_3 (KOMARNENI et al, 1992). Esse artigo foi o propulsor para progresso de trabalhos nessa área de pesquisa, contribuindo principalmente para flexibilidade da técnica com surgimento de diversas sínteses modificando a morfologia e por consequência diminuindo a temperatura e tempo de reação.

As vantagens com relação aos métodos (tradicionais) é a rapidez da forma de aquecimento por micro-ondas, com volume mais uniforme em um curto período de tempo, acontecendo o processo de condução calorimétrica (LIANG et al., 2011). O perfil de aquecimento é do tipo condução e convecção, denotando o comportamento acelerado característico do processo hidrotérmico convencional (DE SOUSA, 2015).

O processo de síntese hidrotermal ocorre com aquecimento de forma rápida e homogênea (Figura 3), devido ao aquecimento dielétrico pelas micro-ondas. Essa energia é transferida diretamente ao material (absorve as ondas) e ao meio (solução), no decorrer das interações moleculares com o campo eletromagnético gerado, fazendo com que as mesmas vibrem. A criação dos campos oscilantes gera choques efetivos entre as partículas que resultam em nanopartículas uniformes e homogêneas (MIRZAEI, 2016)

Figura 3- Esquema Representativo do Aquecimento Micro-Ondas



Fonte: HAYES, (2002).

3.3 CLASSIFICAÇÃO DOS POLUENTES

A existência de substâncias químicas descartadas no meio ambiente, além de contaminar água superficial e subterrânea (lençóis freáticos), também permanecem persistente no solo. Podem afetar a saúde, sendo metabolizados ou não pelo organismo, apresentando uma toxicidade que prejudica e pode contribuir para desenvolver mutações e/ou células cancerígenas nos homens e animais.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*) classifica os contaminantes ambientais em dois grupos: prioritários e emergentes (CALVO et al., 2018). Os poluentes prioritários incluem um conjunto de 126 substâncias químicas sujeitas à regulamentação de regras e leis, como é o caso dos poluentes orgânicos persistentes (POPs), metais pesados, alguns pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs).

Os poluentes emergentes (ou EPs, do inglês *Emerging Pollutants*) são motivo de discussões recentes, pois são compostos químicos que não possuem regulamentação, mas apresentam potenciais riscos à saúde humana. Os EPs portam diferentes origens e natureza química. Sua presença no ambiente passou despercebidos por anos, permanecendo sem normas específicas. No Quadro 1 são apresentadas diferentes categorias de EPs (SANCHIS et al., 2013).

Quadro 1 – Poluentes emergentes de acordo com sua categoria, classes e fontes.

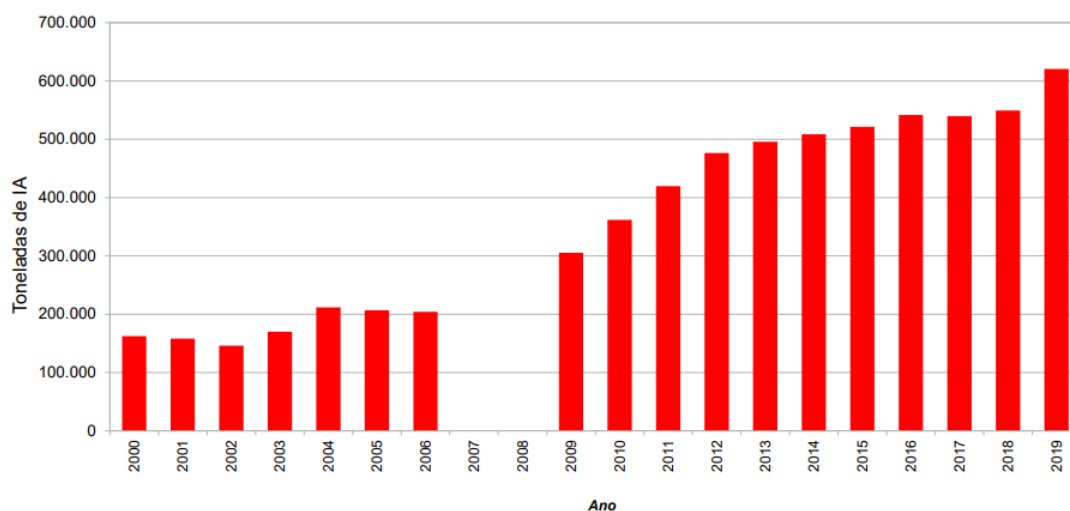
Categoria	Classe	Fonte
Fármacos	Anti-inflamatórios, analgésicos, antibióticos, anticonvulsivos, anti-hipertensivos	Esgoto doméstico, resíduos industriais, efluentes de hospital e aquicultura.
Agrotóxicos	Herbicidas, fungicidas, inseticidas, moluscicidas	Esgoto doméstico, escoamento superficial em áreas agrícolas.
Produtos de Higiene Pessoal	Fragrâncias, desinfetantes, repelentes, filtros solares	Esgoto doméstico
Químicos Industriais	Retardantes de chamas	Esgoto doméstico, resíduos industriais
Hormônios esteroides	Estrogênios	Esgoto doméstico

Fonte: Adaptado de VETTORELLO et al. (2017).

3.3.1 Agrotóxicos no Brasil

Os agrotóxicos, assim como herbicidas, são substâncias que têm finalidade de prevenir, combater de forma ativa ou destruir, direta ou indiretamente, insetos, roedores, ácaros, ervas daninhas, bactérias e muitas formas de animais ou vegetais, que podem prejudicar a lavoura (SANCHES et al., 2003).

Essas substâncias fazem parte da categoria de contaminantes emergentes amplamente empregados, contribuindo para o aumento do consumo interno anualmente, como pode ser comprovado pelos dados históricos de comercialização de agrotóxicos e produtos afins no Brasil do IBAMA (Figura 4). No ano de 2019, foram mais de 620 mil toneladas, o que representa um aumento de 12,97% nas vendas internas em relação ao ano de 2018 (IBAMA, 2021a).

Figura 4 - Consumo de agrotóxicos e produtos afins no Brasil de 2000-2019

Fonte: Ibama/ Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto 4.074/2002

No mercado de agrotóxicos, a variedade de produtos comercializados acompanha o crescimento da curva descrita na Figura 4, sendo de vital relevância o conhecimento da classificação dessas substâncias quanto a alguns critérios como a estrutura química, para conhecer o tempo de meia-vida, o grau de periculosidade ambiental, finalidade ou destino da substância em uso e o potencial de toxicidade.

Os efeitos à saúde humana devido a exposição dos agentes nocivos são classificados em diversas classes toxicológicas (PERES et al., 2003). Os agrotóxicos são classificados a partir de ensaios laboratoriais que determina a dosagem letal (DL_{50}) considerando a quantidade necessária para matar 50% dos organismos analisados em testes no ambiente controlado experimentalmente (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

A Lei dos Agrotóxicos (nº 7.802/89), dispõe da regulamentação de pesquisa e experimentação nessa área, modo de uso, armazenamento, destino final, ou seja, o essencial que a rotulagem dos produtos precisa incluir segundo sua classificação toxicológica, assim como, faixa em cores fortes, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde humana

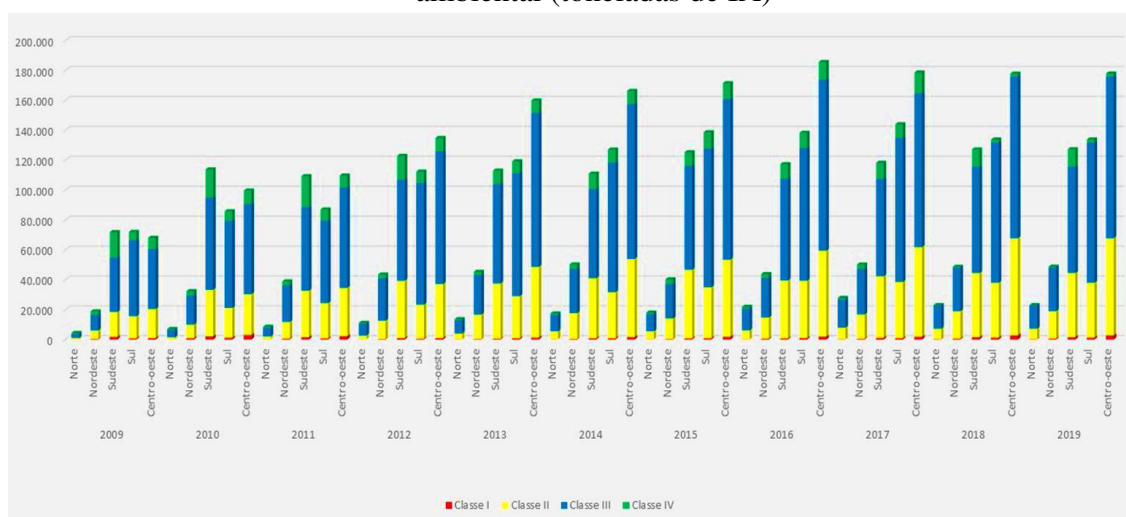
Classe toxicológica	Toxicidade	DL_{50}	Faixa colorida
I	extremamente tóxico	$\leq 5\text{mg/kg}$	Vermelha
II	altamente tóxico	entre 5 e 50 mg/kg	Amarela
III	medianamente tóxico	entre 50 e 500 mg/kg	Azul
IV	pouco tóxico	entre 500 e 5.000 mg/kg	Verde

Fonte: Adaptado de Peres et al. (2003).

O IBAMA avalia os efeitos causados pelos agrotóxicos através do grau de periculosidade ambiental contido na composição. A Portaria Normativa IBAMA nº 84 (1996), fundamentada nos parâmetros bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico, é dividida em quatro classes: Classe I - Produto Altamente Perigoso; Classe II - Produto Muito Perigoso; Classe III - Produto Perigoso e Classe IV - Produto Pouco Perigoso (IBAMA, 2021b).

A Figura 5 apresenta a evolução da quantidade de agrotóxicos comercializados por classe de periculosidade ambiental em toneladas de ingrediente ativo, entre os anos de 2009 e 2019. A região centro-oeste, exibiu o maior consumo (108.299,71 toneladas de substâncias de classe III) no ano de 2019 (IBAMA, 2021a).

Figura 5- Quantidade de agrotóxico comercializado por classe de periculosidade ambiental (toneladas de IA)



Fonte: IBAMA/ Boletim 2019

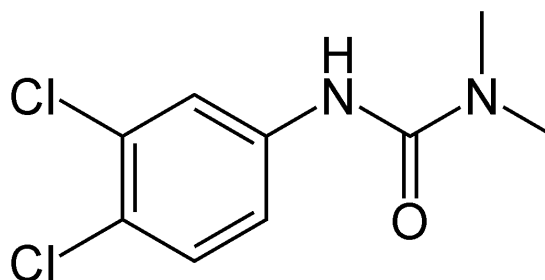
As informações e estudos realizados sobre a quantidade específica utilizada ao longo do tempo, pode influenciar em normas regulamentadoras, conduzir a fiscalização e investimentos na área da agricultura, se tornado evidente as formas alternativas que impactem menos agressivamente o ambiente, a contaminação das águas, do solo e de efeitos ao ecossistema em geral e majoritariamente à saúde humana.

3.3.2 Diuron

O herbicida Diuron [3-(3,4 diclorofenil) -1,1 dimetilureia] possui coloração branca, contendo na estrutura um nitrogênio da uréia ligada a dois grupos metilas e outro nitrogênio

ligado ao grupo 3,4-diclorofenila, como demonstra a Figura 6. Suas características são baixa solubilidade em água (BENG, 2012), não volátil, apresentando hidrólise e meias vidas significativamente longas, dessa forma proporciona uma mobilidade relativamente persistente, por conseguinte, a favorável movimentação ao escoamento acontece também em águas subterrâneas. Pode ser hidrolisado por ácidos e álcalis e se mantém estável em meio neutro (MONCADA, 2004).

Figura 6-Fórmula estrutural do herbicida Diuron



fonte: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diuron.png>

No Brasil é largamente empregado para controle do crescimento de plantas, e ervas daninhas. Pode ser usado de forma isolada ou combinada com outros herbicidas em diferentes culturas como cana-de-açúcar, café, algodão, cacau, banana entre outras. Conforme seu grau de toxicidade e malefícios que causam ao meio ambiente, são considerados relativamente tóxicos (ABATE; DOLATTO, 2012), principalmente quando alguns produtos resultantes do processo de degradação são significativamente mais tóxicos que o herbicida em si, como o 3,4-dicloroanilina, que possui resistência em solos (GIACOMAZZI; COCHET, 2014). Essa junção de Diuron e produtos de degradação, além da alta toxicidade, pode ser carcinogênica para humanos (YOSSA et al., 2020).

As formas de tratamento para Diuron requerem uma metodologia diferente dos métodos clássicos como floculação/coagulação (WEI et al., 2018), filtração por membranas ou adsorção por carvão ativado (LOPES, 2017), nos quais acontece apenas a transferência de fases, sem a destruição do concentrando contaminante que acaba permutando de uma fase para outra (OTURAN et al., 2011). Isso é decorrente da alta estabilidade química e tempo de meia vida deste composto, que pode alcançar um ano, o que requer necessário monitoramento e implementação de tratamentos adequados para eliminação no ecossistema.

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

As técnicas de degradação através do processo de oxidação, têm sido objeto de muitos estudos, particularmente pelo atrativo econômico, apresentando baixo custo frente a outros tipos de tratamento de efluentes residuais. Nesse sentido, merecem destaque os meios de oxidação por ar úmido (ZALOUK et al., 2009), oxidação com água supercrítica (ERKONAK et al., 2008) e Processos Oxidativos Avançados (POAs).

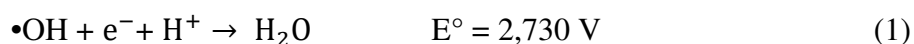
Nessa circunstância, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) exibem um grande potencial no quesito de aplicabilidade, tanto no campo das pesquisas científicas quanto industrialmente. Especificamente o processo tem embasamento no uso do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) ou combinado com o ozônio, dependendo da técnica e do resultado desejado. A adição da irradiação UV eleva potencial de oxidação, além de aumentar um número maior de compostos orgânicos H_2O , CO_2 e inorgânicos. Desse modo, as espécies de $\text{Fe}^{2+/3+}$ ou TiO_2 são os principais catalisadores aplicados. A Tabela 3 apresenta os principais processos oxidativos avançados.

Tabela 3- Sistemas dos Processos Oxidativos Avançados

Sistemas	Com Irradiação	Sem Irradiação
Homogêneos	UV/US	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ou Fe^{3+}
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$	(Reação de Fenton)
	$\text{O}_3/\text{ultravioleta (UV)}$	
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (Foto-fenton)	
Heterogêneos	$\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$	Fenton heterogêneo
	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Eletro-Fenton
	Anodo/ H_2O_2	

Fonte: Adaptado de ARAUJO (2008).

Os POAs demonstram duas importantes vantagens que são imprescindíveis para escolha do processo: o processo detém a capacidade de destruição do contaminante e não somente os transfere de fase, e, não há necessidade de adicionar toxicidade ao efluente durante seu tratamento, já que o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) coexiste apenas no decorrer processo de oxidação, sendo reduzido a hidróxido (Equação 1), ou gerando água pela combinação com íons H^+ (ARAUJO, 2008).



3.4.1 Processo Fenton

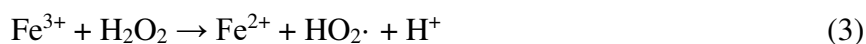
O processo Fenton de degradação produz reações que processam radicais por meio da degradação do peróxido de hidrogênio com uma reação de sais de ferrosos (Fe^{2+}). O método foi apresentado pela primeira no ano de 1894 por Henry Fenton, que descreveu a oxidação do ácido málico através dos íons ferrosos na degradação com peróxido de hidrogênio (NEYENS; BAEYENS, 2003).

O mecanismo proposto por Barb et al. (1949, 1951) para decomposição de H_2O_2 em solução ácida no escuro e na ausência de um composto orgânico, consiste na sequência de reações 2-7. Nesta sequência, Fe (II) e Fe (III) são tomados para representar todas as espécies presentes em solução em cada estado de oxidação respectivo (PIGNATELLO et al., 2006).

A Equação 2 apresenta a reação Fenton, sendo que o radical hidroxila pode ser gerado estequiometricamente através da reação simplesmente combinando um sal de Fe^{2+} com H_2O_2 . No entanto, isso produz uma quantidade estequiométrica de Fe^{3+} , e os precipitados férricos oxi-hidróxidos agem como agentes “sequestrantes” de radicais hidroxilas, pois o pH é aumentado de fortemente ácido para neutro. Isso gera um lodo indesejável em aplicações tecnológicas (PIGNATELLO et al., 2006).



O radical hidroxila é eliminado por Fe^{2+} e H_2O_2 (Equações 4 e 5), com a participação da Equação 3, gerando $\text{HO}\cdot$ em ferro catalítico, que pode consequentemente ser usado em concentração relativamente baixa. O uso de ferro catalítico ajuda a minimizar a eliminação de $\text{HO}\cdot$ por Fe^{2+} (Equação 5) e também minimiza a produção de oxi-hidróxidos férricos (PIGNATELLO et al., 2006).

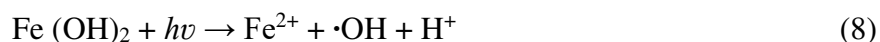


A Equação 3 constitui o início do processo conhecido como reação tipo Fenton (*Fenton-like*) e contribui para decomposição do peróxido de hidrogênio com íons Fe^{3+} no sistema. As Equações 3 e 5 indicam a regeneração do Fe^{2+} no ciclo catalítico, havendo sustentabilidade ao processo. Enquanto existir H_2O_2 disponível no sistema, as espécies férricas serão ininterruptamente cicladas entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos, hidróxidos insolúveis e radicais orgânicos intermediários (Equação 7) (JIAO et al., 2018).



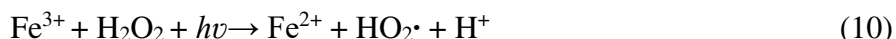
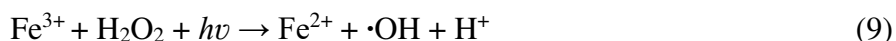


O processo Fenton é um sistema homogêneo e apresenta como desvantagem o fato que concentrações em excesso de íons férricos podem precipitar na forma de hidróxido de ferro e influenciar na diminuição de regeneração desses íons, que causa efeito inibitório na degradação dos poluentes (MORAVIA et al., 2011). Para minimizar esse problema, uma possibilidade é a implementação da irradiação UV na etapa de degradação (Equação 8).



3.4.2 Processo Foto-Fenton

A utilização de irradiação UV-Vis na reação de Fenton, intensifica o potencial de efetividade na degradação dos poluentes orgânicos com crescimento de radicais hidroxilas. A faixa de energia necessária para as espécies, com absorbância máxima em comprimento de onda 300 a 400 nm, onde ocorre a foto-redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} (Equações 8, 9 e 10) que reage com o peróxido de hidrogênio de forma direta com adição da irradiação UV (Equação 11). O conjunto desses reagentes e da fonte energética é designado como processo foto-Fenton (KOSMAN, 2019).

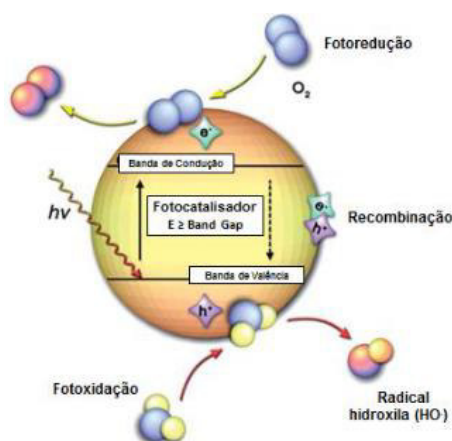


No processo foto-Fenton em fase heterogênea, o ferro pode ser encontrado na forma sem tratamento, ou seja, na estrutura natural dos materiais (hematita, argila, magnetita) ou impregnado em suporte. A área superficial do catalisador de ferro com a interação do peróxido de hidrogênio, interfere na velocidade de reação assim como o pH na faixa de 2,5 a 3,0, por conta das particularidades estruturais do elemento (MANTILLA, 2019).

As nanopartículas de hematita (Fe_2O_3) são empregadas para tratamento de efluentes residuais como fotocatalisadores à luz visível, pois possuem elétrons-lacunas que geram na superfície do semicatalisador radicais $\text{HO}\cdot$ mediante a formação das moléculas de H_2O adsorvidas, que por consequência, oxidam o poluente. As lacunas demonstram potencial favorável, na faixa de +2,0 a +3,5 Volts (DE CASTRO, 2014). Dessa forma, comparado a outro semicondutor fotocatalítico, como o TiO_2 , demanda uma fotoativação sob luz UV, enquanto Fe_2O_3 requer a irradiação solar natural para ativação (DONG et al., 2015).

A Figura 7 apresenta o mecanismo da reação fundamentado nas características semicondutoras do Fe_2O_3 , em que, as partículas do óxido de ferro recebem a irradiação UV visível e são gerados os pares lacunas (h^+). Os elétrons da banda de valência (BV) atingem a banda de condução (BC) os quais podem ser levados para superfície, repleta de íons Fe^{3+} , que reduz para Fe^{2+} , completando o ciclo de regeneração para Fe^{3+} pela decomposição do H_2O_2 (BANDARA et al., 2007).

Figura 7- Esquema representativo da foto-ativação da partícula de um semicondutor



Fonte: DE CASTRO (2014).

O processo Fenton em fase heterogênea apresenta vantagens em relação ao homogêneo, como por exemplo na geração de lodo que é recorrente no sistema homogêneo em razão da precipitação do hidróxido de ferro. Desse modo, se tratando do sistema heterogêneo, não há necessidade de uma etapa adicional de separação do ferro ou neutralização final de solução, pois o catalisador não complexa nas soluções durante o tratamento de efluentes residuais (HE et al., 2016). Além disso, não há necessidade de controle rígido do pH, pois o ferro encontra-se suportado ou impregnado em determinado mineral férrico. A maior parte dos catalisadores empregados no processo são do tipo porosos, promovendo uma adsorção na superfície dos catalisadores e aumentando a eficiência de degradação dos poluentes (MANTILLA, 2019; NIDHEESH, 2015).

Assim como outros processos, o Fenton também apresenta algumas desvantagens tais como a dificuldade de reproduzir os catalisadores no sistema heterogêneo, sendo necessário uma adição maior de íons ferrosos, e o fato que a lixiviação do ferro é recorrente na solução combinando o processo misto. Essa última situação pode ser elucidada com aplicação de tratamento térmico que promove a organização estrutural cristalina e retira o material orgânico (WEN et al., 2017).

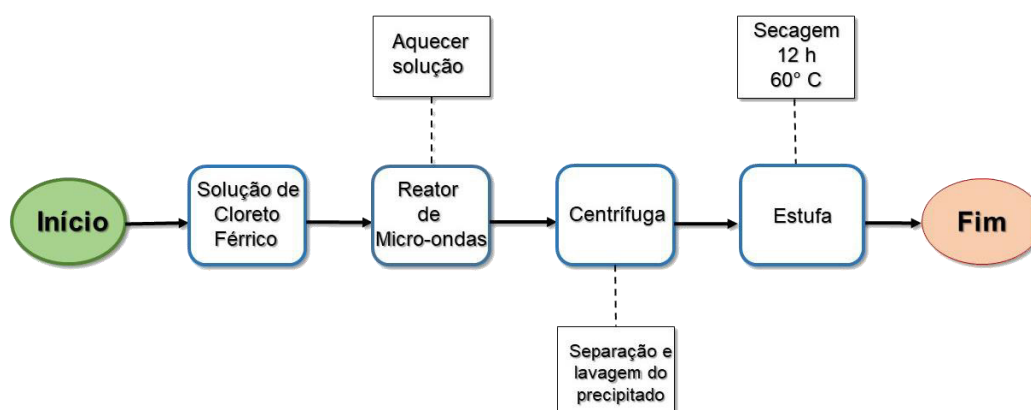
4 METODOLOGIA

O estudo foi desenvolvido em duas etapas. A primeira etapa envolveu a preparação (procedimentos experimentais para otimização da síntese do óxido de ferro) e a caracterização da Hematita, e a segunda, a produção de reator UV/MO e o estudo da degradação do Diuron em fotorreator com irradiação UV/MO.

4.1 Síntese de Hematita em Sistema Hidrotermal assistida por micro-ondas

As amostras de hematita (Fe_2O_3) foram sintetizadas no laboratório de Química do IFMA, Campus Monte Castelo, por síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. O reagente químico utilizado na síntese foi o cloreto de férrico hexahidratado livre de solventes orgânicos. O fluxograma da síntese do processo é ilustrado na Figura 8.

Figura 8- Fluxograma da Síntese de Hematita



Fonte: Próprio Autor (2021)

Em um béquer foi preparada uma solução de 100 ml de cloreto férrico hexa hidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), logo em seguida, transferida para um balão volumétrico de 100 ml para homogeneização. Após, a solução foi posta no copo reacional de Teflon, e inserida na célula reacional, sendo fechada com auxílio de chaves de fenda, e conduzida até o sistema de aquecimento via micro-ondas adaptado da marca Panasonic (modelo NN-ST357WRPK, potência de 800 W) para reação de alta pressão. As reações ocorreram a 180°C em um tempo pré-definido. Transcorrido o tempo reacional, o produto resultante foi centrifugado por 30 minutos e lavado com água destilada até a constatação da ausência de cloreto, após teste com solução de nitrato de prata (AgNO_3) $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$. Na última etapa, o catalisador foi seco em estufa por 12 horas a 60°C , moído em almofariz e armazenamento em um eppendorf.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Difração de Raio X

A identificação das fases formadas na amostra sintetizada e as propriedades estruturais, assim como a caracterização das estruturas cristalinas foram avaliadas pela técnica de Difração de Raios X. As medidas de difração de raios X foram efetuadas em um Difratorômetro marca Bruker, modelo D8 Advance, na Central Analítica de Materiais (Cemat) localizado na Universidade Federal do Maranhão-UFMA. A amostra foi submetida à radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) do tubo de cobre, em um intervalo angular de 20° a 80° , com tamanho do passo de $0,020^\circ$, tempo do passo de 2 segundos, no ângulo de 2θ .

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão por Emissão de Campo (MEV-FEG).

A amostra sintetizada de hematita teve a morfologia analisada por meio da análise de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV/FEG) -FEI - Inspect F50. As imagens foram feitas por meio da detecção de elétrons secundários com feixe incidente de 10 kV e microscópio eletrônico de transmissão (MET) FEI - Tecnai F20 em campo claro para analisar a morfologia. Foram obtidas imagens em alta resolução (HRTEM) com detector EDX da Oxford Instruments acoplado ao MET no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar (LIEC)

A amostra de Fe_2O_3 foi preparada a partir da dispersão em água em um banho de ultrassom (Soni-Tech Branson 1510) por um período de 20 minutos, em seguida foram gotejadas em um substrato de silício para visualização no MEV/FEG e em substrato de níquel para visualização em MET.

4.2.3 Determinação de Área Superficial

A caracterização da área superficial específica das partículas de óxidos de ferro foi determinada através do método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Esse método está embasado na adsorção de uma monocamada de um gás inerte, geralmente N_2 . As análises foram feitas no Laboratório de Química de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão-IFMA. As amostras foram preliminarmente degaseificadas a 70°C por 1 h.

4.2.4 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Visível (DRS).

Os espectros de refletância difusa na região de UV-Vis (800 a 200 nm) da amostra foi obtido usando um espectrofotômetro Cary 5G da Varian do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar (LIEC), em modo de refletância difusa. A banda proibida (band-gap) do óxido de ferro foi calculada pelo gráfico de Tauc, fazendo uso da função de Kubelka-Munk, representado na Equação 12 (TAUC et al., 1966; WANJUN, 2016).

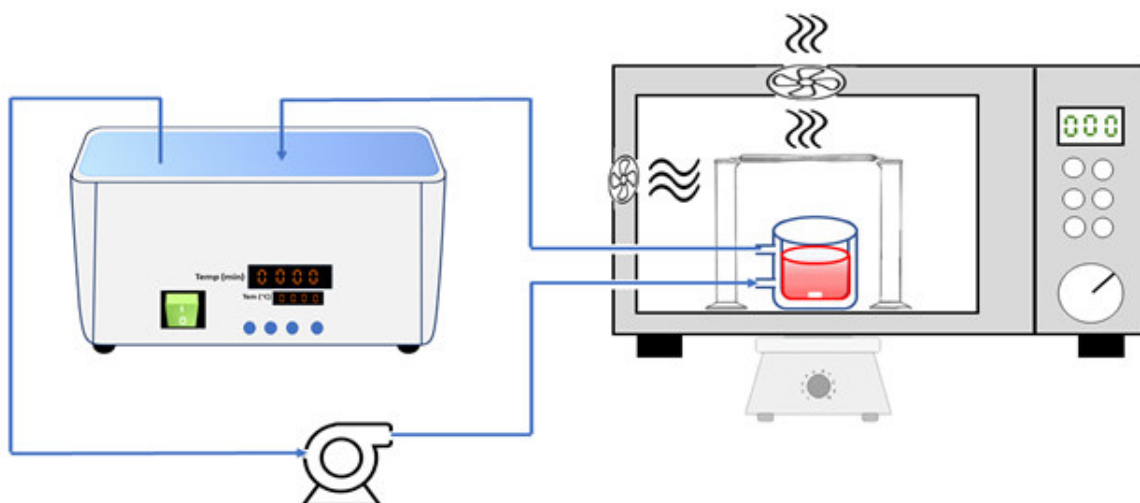
$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (12)$$

onde: R_{∞} = Refletância em cada comprimento de onda; $F(R_{\infty})$ = Função de Kubelka-Munk; (α) = coeficiente de absorção e (S) = coeficiente de espalhamento da substância

4.3 Sistema Reacional de Degradação

O sistema reacional de foto-degradação é apresentado na Figura 9. Foi utilizado um micro-ondas doméstico adaptado da marca Midea modelo MTR22, potência de 700 W e frequência 60 Hz. Com intenção de evitar o superaquecimento do mesmo e por efeito, acarretando a degradação térmica da solução em estudo, foram instaladas duas ventoinhas, uma na lateral esquerda e outra na parte superior para a circulação de ar, além de dois acessos na lateral esquerda por onde passam as mangueiras da recirculação de água fria por meio de um banho termostático. A temperatura foi medida com termômetro, usando água fria para manter a temperatura. Todas as adaptações foram feitas para minimizar o risco de vazamento de irradiação em níveis prejudiciais à saúde. O controle do vazamento de MO foi feito pela medida dos níveis de irradiação, em atendimento às normas do Inmetro (2011), que estabelece que o vazamento de micro-ondas em qualquer ponto a 50 mm ou mais da superfície externa do aparelho não deve ultrapassar 5 mW/cm². O reator fotoquímico foi confeccionado com capacidade de 200 ml em vidro borossilicato termostatizado, por conta da alta resistência ao calor e, também, a vários elementos químicos.

Figura 9 - Representação esquemática do sistema de fotodegradação



Fonte: DINIZ, 2020

4.3.1 Lâmpada de Descarga sem Eletrodo

Como fonte de radiação UV foi utilizada uma lâmpada de descarga (LDE) sem eletrodo da marca Fusion UV Systems Inc®. Esta lâmpada consiste num bulbo de quartzo de 13 cm de comprimento contendo vapores inertes de Hg e Fe. A radiação UV/Visível é gerada quando a lâmpada é disposta em um campo de micro-ondas. A onda de irradiação incide no gás inerte no interior do bulbo, é ionizada e colide com átomos ou moléculas excitáveis que, ao sofrerem relaxação, liberam a energia absorvida e emitem luz UV/Visível no comprimento de onda característico do elemento (CÍRKVA; RELICH, 2011). A LDE foi posicionada na parte do fundo no micro-ondas devido ser a melhor região para absorção das MO. A Figura 10 apresenta uma LDE tendo mercúrio (Hg) como gás inerte e ferro (Fe) como elemento excitável.

Figura 10- Lâmpada com tubo de descarga (LDE)



Fonte: Curev, (2021)

4.3.2 Planejamento Fatorial (b^k)

Para a avaliação a degradação do Diuron empregou-se um planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central, gerado pelo software Statistica® 7.0 (StatSoft, EUA). Foram avaliadas 3 variáveis independentes, em dois níveis distintos, como pode ser observado na Tabela 4. Estabeleceu-se como variáveis dependentes (pH, razão molar peróxido de hidrogênio/catalisador e concentração do catalisador) para analisar percentual de degradação do Diuron. O planejamento experimental gerou 8 experimentos diferentes, além de 4 replicatas no ponto central (C). A condição experimental de cada ensaio está descrita na Tabela 5.

Tabela 4 - Matriz de Planejamento com os Níveis e Variáveis selecionadas

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	INFERIOR (-1)	CENTRAL (0)	SUPERIOR (+1)
pH	3	5	7
Razão H_2O_2/Fe_2O_3	1:1	1,5:1	2:1
Concentração de Fe_2O_3 (mg/L)	40	70	100

Fonte: Próprio Autor, (2021).

Tabela 5- Matriz de planejamento 2^3 com variáveis codificadas e reais.

Ensaio	pH	Razão	Concentração
		$H_2O_2:Fe_2O_3$	Fe_2O_3 (mg/L)
1	3,0 (-1)	1:1 (-1)	40 (-1)
2	7,0 (+1)	1:1 (-1)	40 (-1)
3	3,0 (-1)	2:1 (+1)	40 (-1)
4	7,0 (+1)	2:1 (+1)	40 (-1)
5	3,0 (-1)	1:1 (-1)	100 (+1)
6	7,0 (+1)	1:1 (-1)	100 (+1)
7	3,0 (-1)	2:1 (+1)	100 (+1)
8	7,0 (+1)	2:1 (+1)	100 (+1)
9 (c)	5,0 (0)	1,5:1 (0)	70 (0)
10 (c)	5,0 (0)	1,5:1 (0)	70 (0)
11 (c)	5,0 (0)	1,5:1 (0)	70 (0)
12 (c)	5,0 (0)	1,5:1 (0)	70 (0)

Fonte: Próprio Autor (2021).

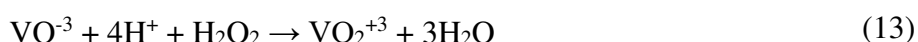
4.4 Degradação do Diuron

Logo após a confecção do sistema reacional e testes preliminares, foram realizados os testes fotocatalíticos. Foi empregado um volume de 50 ml de solução em todos os testes, que recebeu a adição da massa do catalisador-e levado para ser sonificado por 15 minutos. Na etapa seguinte, foi realizado o ajuste de pH empregando solução de ácido sulfúrico (0,1 mol/L) ou NaOH (0,1 mol/L). Em seguida, a unidade de reação foi posicionada no sistema de degradação (Figura 8) e deixado sob agitação magnética por 15 minutos, com o sistema desligado, para a adsorção do poluente na superfície do catalisador. Posteriormente, foi adicionado peróxido de hidrogênio 30% e o forno de micro-ondas foi acionado pelo tempo de 60 minutos. Decorrido o período de degradação a solução foi centrifugada e depois filtrada em filtro de Nylon com diâmetro de poro de 0,22 µm.

As análises de peróxido residual e análise cromatográfica para a concentração do Diuron em todos os ensaios foi de 1000 µg L⁻¹ e a condição experimental de cada ensaio está descrito na Tabela 9.

4.5 Peróxido Residual

A metodologia utilizada, baseado em Nogueira et al. (2005), fez uso do método do vanadato, que envolve a reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido (Equação 13), obtendo uma coloração avermelhada, devido à formação do cátion peroxovanádio (VO₂⁺³):



Através da curva de calibração preliminarmente construída com H₂O₂ em diferentes concentrações, foi possível quantificar o peróxido residual em cada ensaio. Para a quantificação de peróxido de hidrogênio restante na solução, após os testes de degradação, 5 ml da amostra foi separada e adicionada de 1 ml de solução de metavanadato de amônio na concentração de 0,062 mol/L, avolumado para 10 mL para posterior leitura em um espectrofotômetro UV-Vis.

4.6 Análise Cromatográfica

As análises de eficiência de degradação foram realizadas com auxílio da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), no Laboratório de Análises Cromatográficas do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão-IFMA. O equipamento utilizado é da marca Shimadzu LC20AT Prominence, do modelo DGU-20A5R, com duas bombas de alta pressão acopladas a um detector DAD, modelo SPD-M20A em uma coluna analítica Luna C-18, marca Phenomenex®, como fase estacionária. As dimensões da coluna foram: 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, com partículas de 5 µm de diâmetro.

A metodologia cromatográfica ocorreu em eluição isocrático. As fases móveis foram compostas de 25% de água ultrapura e 75% de acetonitrila, em uma vazão de 1 mL/min. O tempo total da corrida foi de 6 minutos, com a temperatura constante de forno de 25 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item, são apresentados os resultados dos testes realizados para sínteses da hematita, análises da caracterização estrutural da amostra e testes de degradação do Diuron.

5.1 Síntese de Hematita em Sistema Hidrotermal assistida por micro-ondas

O método do estudo empregado na sintetização das amostras de hematita por meio do cloreto férrico, envolveu uma metodologia hidrotermal via micro-ondas que possibilitou a diminuição do tempo do processo quando comparado a outras técnicas.

Os experimentos resultaram em um sólido de pigmentação avermelhada (Tabela 6) muito fino, característica inerente a hematita. A coloração para tons terrosos, marrom- avermelhado, deve-se a alta absorção de energia do espectro visível (400 a 550 nm) e uma considerável refletividade na região de baixa energia do espectro visível (580-800nm) (PAILHÉ et al., 2008).

Tabela 6- Síntese de Hematita a 180 °C

Concentração (mol L ⁻¹)	Tempo (min)	Produtos
0,7	2	

Fonte: Próprio Autor (2021).

5.2 CARACTERIZAÇÃO

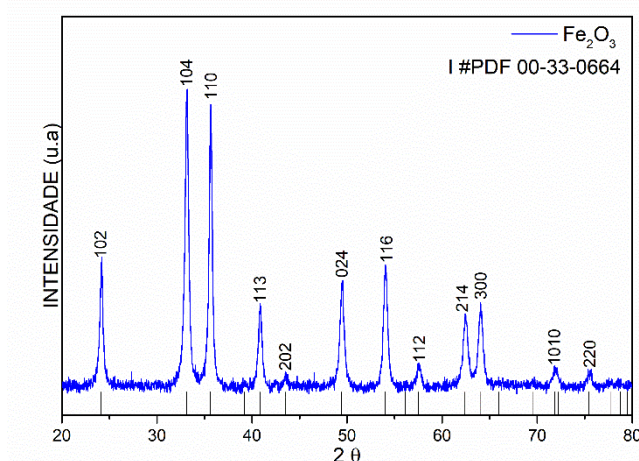
5.2.1 Difração de Raio X

Empregou-se a técnica de Difração de Raios X, como análise que possibilita o estudo da estrutura e composição de amostras particuladas, mediante os raios X, os quais são difratados com diversos níveis de intensidade dependendo da sua estrutura atômica e a cristalinidade, na forma granulométrica e organizacional.

A Figura 11 apresenta o difratograma de raio X relacionado às amostras dos óxidos de ferro. A formação da hematita (Fe₂O₃), foi confirmada pela comparação com a ficha cristalográfica #PDF 00-33-0664 e padrões de reflexão por meio experimental. Os índices de Miller exibiram bons picos de reflexão associados ao banco de dados cristalográficos e não apresentou picos secundários, o que atesta a homogeneidade dos compósitos, sem presença de

outros elementos. Nota que não houve interferência significativa das variáveis tempo e concentração no sentido de alterar a composição, além de manifestarem boa cristalinidade na estrutura do plano cristalográfico.

Figura 11 - Difratograma da Síntese da Hematita



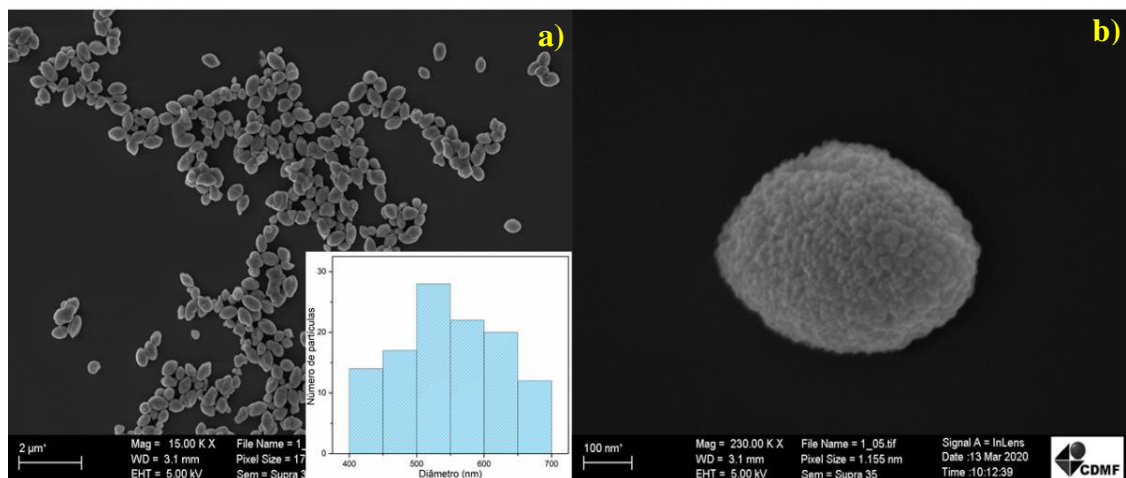
Fonte: Próprio Autor (2021).

Segundo a ficha 00-33-0664 aplicada na fase α -hematita, o pico de 100% do óxido de ferro (Fe_2O_3) está localizado na posição 33,15 referente ao plano. De acordo com Song e colaboradores (2015), a diminuição do Fe III gera uma maior nitidez nos picos de difração, que está estritamente associado ao aumento organizado da estrutura cristalina e ao tamanho do cristalito. Em relação à intensidade do (110), verifica-se que a reflexão foi mais fraca do que pico (104), se tornando mais ampla para intensidade menor que 1 hora, indicando que o ordenamento do cristal possui uma menor inibição ao longo da direção perpendicular a esse plano.

5.2.2 Análise Morfológica de Hematita

A análise da Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) da amostra de hematita, conforme micrografia ilustrada na Figura 12, demonstra que os pós possuem distribuição uniforme das partículas, boa qualidade de dispersão e formas definidas.

Figura 12 - Micrografia da amostra através do processo Hidrotermal assistido por Micro-ondas e Histogramas para distribuição de tamanho.



Fonte: Próprio Autor (2021).

O tamanho das nanopartículas depende muito do método de síntese usado para hematita. Com as análises das micrografias, com zoom ótico de 250.000 vezes (Figura 12b), nota-se uma fixação orientada, que indica a predominância na superfície de aglomerado de partículas pequenas com simetria esférica, variando o tamanho entre 12 a 30 nm, originando uma partícula maior cristalograficamente com geometria de elipsoidal. Esses resultados estão de acordo com a literatura, segundo Lassoued e seus colaboradores (2018), que utilizaram o método hidrotérmico para sintetizar a hematita, o tamanho das nanopartículas estão na ordem de 21 nm.

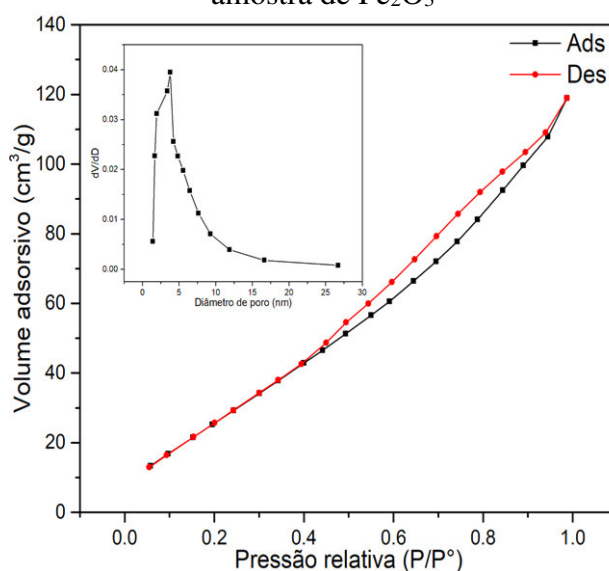
O histograma apresenta a contagem dos grãos das partículas, expressando a faixa de distribuição no tamanho das partículas de hematita a partir do experimento. Nessa distribuição, a granulometria da amostra variou entre 300 a 700 nm. Verificou-se uma homogeneidade das partículas quanto ao tamanho, com maior frequência entre 500 e 600 nm. O plano cristalográfico exerce uma importante função na morfologia das partículas. Sendo assim, o plano cristalográfico (104), como pico de maior intensidade, formou cristais na morfologia elipsoidal.

5.2.3 Área Superficial

A área superficial das partículas sintetizadas apresentou uma variação esperada. Segundo os resultados das análises, a área superficial foi de 125,495 m²/g, um valor alto se comparado com alguns trabalhos da literatura, mas similar ao obtido por Song e colaboradores (2015), que produziram partículas de hematita por meio de síntese hidrotermal controlando pH e concentração.

Logo, para relacionar os valores encontrados para a porosidade da partícula, o volume dos poros foi de $0,221 \text{ cm}^3/\text{g}$ e o diâmetro médio do poro de $3,795 \text{ nm}$. A amostra exibiu um volume bem mais expressivo, o que contribui de forma pontual na rugosidade superficial, como pode ser observado na Figura 13. Essas propriedades contribuem na característica específica do aumento da área superficial. Como observado, a isoterma é do tipo IV, com leve diferença no loop de histerese, com o mesmo desempenho, com duas linhas levemente em posição horizontal e paralelas em relação a faixa de pressão relativa (P/P°). De acordo com Sing (1985), o loop de histerese tipo H3 é observado em agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros com formas de fendas, assim como amostra resultante.

Figura 13- Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 e distribuição de diâmetro de poro da amostra de Fe_2O_3



Fonte: Próprio Autor (2021).

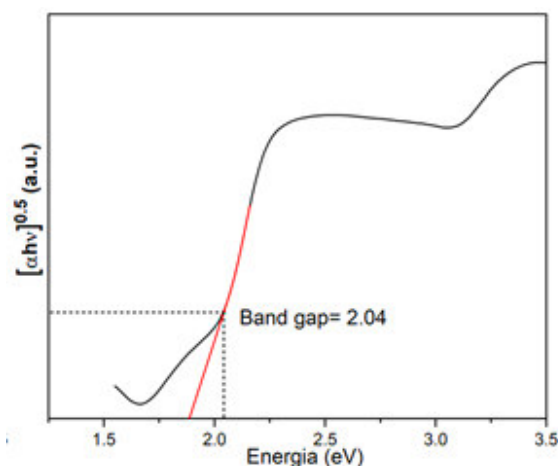
5.2.4 Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa

A luz ultravioleta irradiada em material emite um comprimento visível, e a energia absorvida corresponde a uma excitação da camada de valência desses elétrons. Sendo assim, por meio da absorção de luz em função do comprimento de onda é possível obter informações sobre as transições eletrônicas que ocorrem em um material (CHEN et al., 2013).

De acordo com a energia de Band gap por espectroscopia de absorção e emissão de raios X, notou-se uma perda de intensidade na banda de valência quando a excitação diminuiu indicando que a hematita pode ser considerado um semicondutor de band gap indireto, com o “n” na equação de Kubelka-Munk assumindo o valor de 0,5. Os espectros de UV-Vis para a

amostra do planejamento experimental e a estimativa da energia de band gap por meio da curva de Kubelka-Munk estão representados na Figura 14.

Figura 14- Espectroscopia de Reflectância Difusa para Transição



Fonte: Próprio Autor (2021).

A amostra resulta um padrão característico de absorção diferente, na qual a leitura não inicia na linha de base zero, e a determinação da região de band gap não será determinada pela extrapolação direta da linha de região máxima de absorção, mas pela interseção da linha de extrapolação com uma linha horizontal e vertical. Esse comportamento pode ser devido à dispersão da luz na amostra, ocasionando uma diminuição na quantidade de luz que chega ao detector, elevando a quantidade de absorbância (CHEN et al., 2013).

5.3 Testes de Fotodegradação

O teste do herbicida, realizado como análise verificativa para o processo de degradação do Diuron foi feito por foto-Fenton utilizando a hematita como catalisador, irradiação UV/ MO através de foto reator e aplicação de testes iniciais de degradação por reação foto-Fenton. Após a conclusão da primeira fase, o teste de degradação do herbicida Diuron foi realizado com auxílio de um planejamento fatorial completo 2^3 e quadruplicata no ponto central. A área superficial é um fator decisivo na seleção das amostras para degradação, portanto, a amostra de estudo foi aplicada como catalisador para a fotodegradação do Diuron, pois a mesma apresenta uma ótima área superficial de $125,495 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.3.1 Planejamento Fatorial

Os níveis experimentais de cada ensaio do planejamento fatorial completo 2^3 estão expostos na Tabela 7, sendo 8 experimentos mais 4 repetições no ponto central. Dentre os resultados obtidos, merece destaque o Ensaio 3, cujos níveis experimentais possibilitaram 71,59% de degradação. Os testes experimentais foram realizados de forma aleatória para diminuir os possíveis erros no sistema. Empregou-se três variáveis independentes (concentração do catalisador, pH e razão molar peróxido de hidrogênio/catalisador) e uma variável dependente (% de degradação) analisada.

Tabela 7- Níveis codificados e reais do planejamento experimental para medir a Porcentagem de Degradação.

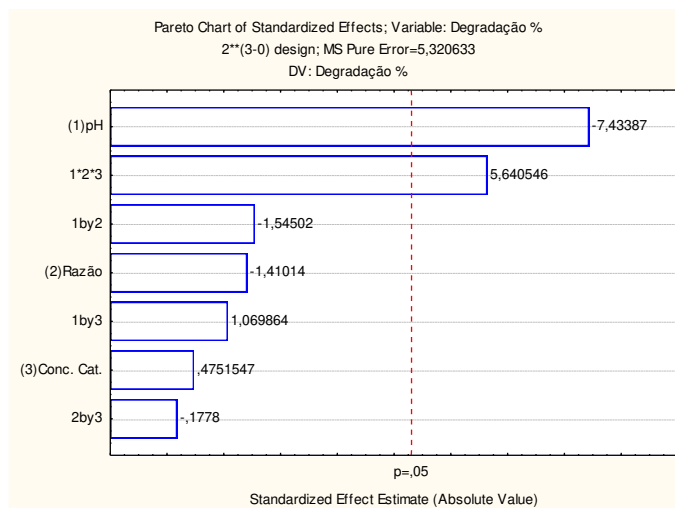
Ensaio	pH	Razão	Concentração	% de degradação
		H ₂ O ₂ :Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (mg/L)	
1	3,0 (-1)	1:1 (-1)	40 (-1)	61,89
2	7,0 (+1)	1:1 (-1)	40 (-1)	59,74
3	3,0 (-1)	2:1 (+1)	40 (-1)	71,59
4	7,0 (+1)	2:1 (+1)	40 (-1)	46,00
5	3,0 (-1)	1:1 (-1)	100 (+1)	70,41
6	7,0 (+1)	1:1 (-1)	100 (+1)	53,35
7	3,0 (-1)	2:1 (+1)	100 (+1)	61,13
8	7,0 (+1)	2:1 (+1)	100 (+1)	57,43
9 (c)	5,0 (0)	1,5:1 (0)	70 (0)	61,13
10 (c)	5,0 (0)	1,5:1 (0)	70 (0)	69,49
11 (c)	5,0 (0)	1,5:1 (0)	70 (0)	60,03
12 (c)	5,0 (0)	1,5:1 (0)	70 (0)	56,71

Próprio Autor (2021).

Os resultados da taxa de degradação do Diuron nos ensaios do planejamento fatorial foram analisados estatisticamente. A Figura 15 apresenta o gráfico de Pareto, com a influência das variáveis independentes estudadas, para um intervalo de confiança de 95%. De acordo com a figura, o efeito do pH e da interação do pH com a concentração do catalisador e com a razão molar peróxido de hidrogênio/catalisador, foram os mais significativos estatisticamente. Importante ressaltar que o efeito estatístico do pH foi negativo, indicando que a mudança do

nível inferior (pH 3,0) para o nível superior (pH 7,0) provocou uma diminuição na eficiência de degradação.

Figura 15 - Gráfico de Pareto para Degradação do Diuron.



Fonte: Próprio Autor (2021)

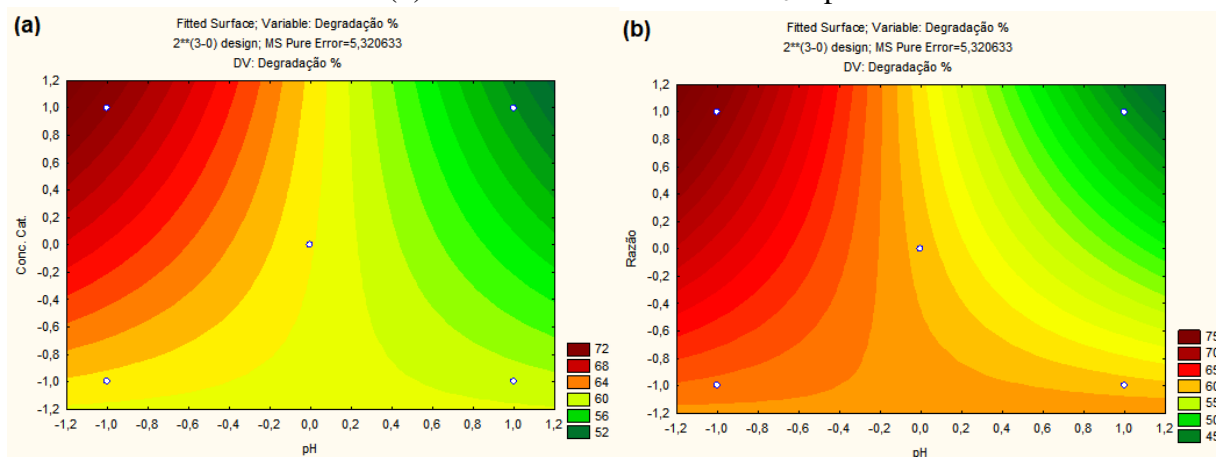
O processo Fenton é fundamentado pela formação do radical hidroxila Fe^{2+} , em meio ácido, como apresentado na Equação 2. Outra maneira de fornecer o radical $\cdot\text{OH}$ é através do método de fotólise por via direta do peróxido de hidrogênio pela irradiação UV (Equação 8). A concentração de catalisador estritamente ligado com excesso H_2O_2 produzido, por conseguinte, leva a um aumento significativo de sítios ativos, o que reflete uma maior degradação, e um aumento de radicais hidroxila extras devido a irradiação UV ocasionada pela reação de fotólise.

A superfície de resposta, correlaciona as variáveis independentes e dependente, de acordo com o modelo empregado (linear com interação). O modelo indica que a taxa de degradação cresce à medida que se diminui o pH e aumenta-se a concentração do catalisador e a razão molar peróxido de hidrogênio/catalisador. As Figuras 16 (a) e (b) apresentam as curvas de nível derivadas das superfícies de contorno, comparando concentração de catalisador e pH, e relação de razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ e pH, respectivamente. As reações de Fenton ocorrem tanto de fase homogênea ou heterogênea detém melhor desempenho no meio ácido, pois apresentam melhor oxidação dos íons de ferro como demonstrado na Equação 10 (CERVINI-SILVA et al., 2018).

Com isso, o aumento da absorção de energia através das reações catalíticas está interligado com acréscimo da concentração do catalisador, além de favorecer as áreas disponíveis para absorção de energia (WEN et al., 2017). O processo Fenton com luz UV em

um processo heterogêneo visa expandir essa faixa de pH, em razão do equilíbrio gerado do Fe na estrutura do catalisador.

Figura 16 – Curvas de nível para a Degradação do Diuron: (a) Concentração de Fe_2O_3 e pH; (b) Razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ e pH.



Fonte: Próprio Autor (2021).

A equação 14 apresenta o modelo matemático linear com interações para o estudo da degradação com estudo das variáveis codificadas, pH (x_1), razão (x_2) e conc. do catalisador (x_3). A avaliação deste modelo é melhor compreendida através do tratamento e interpretação dos dados da análise de variância (ANOVA), que permitem avaliar a qualidade e o ajuste do modelo, estão descritos na Tabela 8. A partir da análise de variância foi determinado o valor da estatística F.

$$Y = 59,9518 - 6,0625 \cdot x_1 - 1,1500 \cdot x_2 + 0,3875 \cdot x_3 - 1,2600 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,8725 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,14500 \cdot x_2 \cdot x_3 + 4,6000 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (14)$$

Tabela 8- Análise de Variância para Degradação do Diuron por foto-Fenton.

Fonte de variação	S. Q.	G. L.	M. Q.	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	494,05	7	70,57	17,05	8,88
Resíduo	12,41	3	4,13		
Falta de ajuste	1,77	1	1,77	0,33	18,51
Erro puro	10,64	2	5,32		
Total	506,46	10			
% de variação explicada			0,9754		
% máxima de variação explicada			0,9784		

S.Q. = Soma quadrática G.L = Grau de liberdade MQ = Média quadrática

Fonte: Próprio Autor (2021)

Os dados obtidos da ANOVA para os valores de F_{cal} e F_{tabelado} , os primeiros são provenientes da razão entre as médias quadráticas da regressão e do resíduo ($MQ_{\text{reg}}/MQ_{\text{res}}$), e os segundos valores resultante da razão entre a falta de ajuste e o erro puro ($MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$). Neste caso, $F_{\text{calculado}}$ (17,05) é maior que o F_{tabelado} (8,88), a quantidade de variação devido ao modelo é maior que a variação não explicada, e, do ponto de vista estatístico, o modelo é capaz de explicar uma quantidade significativa da variação nos dados experimentais, ou seja, que indica que os valores experimentais não estão próximos dos valores estimados. Para os valores da falta de ajuste apresentou um 0,33 para F_{cal} , sendo menor que 18,51 do F_{tabelado} indicando que o modelo não é preditivo. O coeficiente de determinação do modelo (R^2) que expressa o ajuste do modelo foi de 0,9754, ou seja, o modelo explica 97,54% dos 97,84% das variações das respostas encontradas, o que indica que o modelo está bem ajustado.

Na reação de Fenton ocorrem diversas etapas que geram alguns intermediários reativos (SOUZA et al., 2014). Como a produção do radical hidroperoxila promove a regeneração do catalisador a partir da redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} como demonstrado a Equação 3, produzindo oxigênio molecular (MORAIS, 2015). Outra possibilidade é a decomposição do radical hidroperoxila formando o íon superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) que promove o ciclo de oxirredução do ferro liberando oxigênio (FRADE, 2013).

No processo Fenton, com sistemas heterogêneo, com irradiação UV ou homogêneo, a principal fonte do radical oxidante é o peróxido de hidrogênio. A dosagem necessária para que ocorra a degradação é fator indispensável. Dosagens com níveis muito baixos prejudicam a eficiência, podendo até gerar efeito reverso retirando o radical $\text{OH}^\bullet$ (AMORIM et al., 2009), como demonstrado na Equação 4.

Os ensaios foram efetuados mediante análises de peróxido residual pelo método vanadato e por meio da curva analítica, foi realizada a avaliação da concentração final de H_2O_2 . Na Tabela 9 são apresentados os resultados da concentração residual de H_2O_2 das mesmas.

Tabela 9 - Percentual de Peróxido de Hidrogênio Residual

Ensaio	Conc. Inicial (mmol)	Conc. Final (mmol)	Conc. Residual (%)
1	0,25	0,238	95,43
2	0,25	0,222	89,07
3	0,5	0,427	85,48
4	0,5	0,429	85,97
5	0,5	0,400	80,00

6	0,5	0,395	79,12
7	1	0,423	42,30
8	1	0,407	40,71
9	0,55	0,438	79,03
10	0,55	0,455	81,99
11	0,55	0,444	80,02
12	0,55	0,446	80,46

Fonte: Próprio Autor (2021)

Como pode ser observado, em todas as amostras houve uma concentração residual de H_2O_2 . O ensaio 1 apresentou o menor consumo mantendo 95,43% da concentração inicial de H_2O_2 , o que representou a menor taxa de degradação. Por outro lado, os ensaios 7 e 8 apresentaram as menores taxas (%) de peróxido residual, 42,30 e 40,71, respectivamente. Nesses ensaios as taxas de degradação foram superiores. No entanto, não há como confirmar que todo o peróxido de hidrogênio foi consumido na degradação do poluente, por causa das reações intermediárias (Equação 7) e a própria decomposição do H_2O_2 é um indicativo de grande quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$ formados, os quais poderiam estar recombinação-se para formar radicais menos oxidantes, diminuindo a eficiência na degradação. Contudo é evidente que quanto maior a taxa de consumo de H_2O_2 a degradação tende a ser mais eficiente, como nas amostras 7 e 8 em que mais de 50% do peróxido de hidrogênio consumido.

6 CONCLUSÃO

A síntese de hematita pelo método hidrotermal assistido por microondas, se mostrou eficiente, fazendo uso de metodologia simples sem solventes orgânicos. A caracterização comprovou que as partículas apresentam cristalinidade mesmo como uma faixa de tamanho reduzida.

A análise morfológica indicou partículas com geometria elipsoidal e granulometria variando entre 300 a 700 nm. A área superficial foi igual a 125,495 m²/g, valor alto quando comparado àqueles apresentados na literatura. O pH e a concentração do catalisador influenciaram de forma expressiva a determinação da área superficial.

O estudo da degradação do herbicida Diuron pelo método de foto Fenton, com o uso da irradiação UV e MO em um fotorreator, avaliou a influência das variáveis concentração de catalisador, pH e razão molar de H₂O₂/Fe₂O₃, indicando que o efeito do pH e da interação entre as três variáveis exerceram maior influência na taxa de degradação.

Os resultados da quantificação da taxa de degradação foram realizados aplicando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. Dentre os ensaios realizados, que apresentou a maior taxa de degradação foi o de número 7, em período de tempo de 60 minutos. O uso de pH menor e uma razão molar do catalisador maior, possibilitou respostas mais satisfatórias, permitindo também ampliar a faixa do pH usado nas reações, o que elimina a etapa de neutralização de resíduos de peróxido devido ao consumo altíssimo do mesmo em processos Fenton comuns ao meio reacional ácido.

Os resultados permitem afirmar que o método hidrotérmico se apresenta como uma técnica relevante para emprego na degradação de contaminantes emergentes gerando resultados satisfatórios pela baixa produção de resíduos e alta eficiência econômica e energética, em linha com alguns princípios estabelecidos nos processos de química verde.

REFERÊNCIAS

- ABATE, G.; DOLATTO, R. G. **Sorção de diuron em minerais da fração argila**. Quim. Nova, v. 35, n. 7, p. 1312-1317, 2012
- AMETA, R., CHOHADIA, A. K., JAIN, A., & PUNJABI, P.B. Fenton and photo-fenton processes. In: **Advanced oxidation processes for waste water treatment**. Academic Press, p. 49-87. 2018
- ARAUJO, F. V. da F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183 f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) -Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro, 2008.
- BANDARA, J.; KLEHM, U.; KIWI, J. **Rasching rings-Fe₂O₃ composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 76, p. 73-81, 2007.
- BARB, W.G., BAXENDALE, J., GEORGE, P. et al. **Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide**. Nature. v.163, p. 692-694. 1949
- BARB, W. G., BAXENDALE, J., GEORGE, P. et al. **Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.-The ferrous ion reaction**. Transactions of the Faraday Society, v. 47, p. 462-500, 1951
- BENG P. UMALI, D. P. O. B. O. S. F. **Spatial distribution of diuron sorption affinity as affected by soil, terrain and management practices in an intensively managed apple orchard**. Journal of Hazardous Materials, South Australi, v. 217-218, p. 398– 405, 2012
- BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. **A Química dos Agrotóxicos**. Química e Sociedade: Química Nova na Escola, Santa Maria, v. 34, n. 1, p.10-15, 2012
- CALVO-FLORES, F. G; ISAC-GARCIA, J.; DOBADO, J. A. **Emerging Pollutants: Origin, Structure, and Properties**. John Wiley & Sons, 2018.
- CARVALHO, P. S. L.; DA SILVA, M. M.; ROCIO, M.A.R.; MOSZKOWICZ, J. **Minério de ferro**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 39, p. 197-233, mar, 2014.
- CERVINI-SILVA et al. **Antibacterial clay against gram-negative antibiotic resistant bacteria**. Journal of hazardous materials, v. 342, p. 625-632, 2018.
- CHEN, Z., DINH, H. N., & MILLER, E. **Photoelectrochemical water splitting**. New York: Springer, 2013
- CÍRKVA, V.; RELICH, S. **Microwave photochemistry and photocatalysis. Part 1: Principles and overview**. Current Organic Chemistry, v. 15, n. 2, p. 248-264, 2011.
- CUREUV. Fusion UV 558434 Equivalent 6" D Type UV Lamp. CUREUV, 2021. Disponível em: < <https://www.cureuv.com/products/electrodeless-6-d-300-wpi-uv-lamp>>. Acesso em: 03 fevereiro 2021.

DE CASTRO, D. C. **Síntese de Nb₂O₅ Mesoporoso para aplicação em fotocatalise heterogênea.** 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2014.

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. **Liquid phase synthesis methodologies for the obtainment of rare earth-based inorganic nanomaterials.** Quim. Nova, v. 38, n. 5, p. 679-696, 2015.

DE PAULA, A. J. **Síntese de templates para aplicação em piezocerâmicas livre de chumbo.** 2008. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. São Paulo, 2008.

DINIZ, P. A. F. **Investigação da degradação do herbicida Diuron por foto-Fenton empregando hematita como catalisador.** 2020. 85f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, São Luís, Maranhão. 2020.

DONG, H.; ZENG, G.; TANG, L.; FAN, C.; ZHANG, C.; HE, X.; HE, Y.; **An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures.** Water Research, v. 79, p. 128-146, 2015

ERKONAK, H.; SÖĞÜT, O. Ö.; AKGÜN, M. **Treatment of olive mil wastewater by supercritical water oxidation.** The Journal of Supercritical Fluids, v.46, n. 2, p. 142-148, 2008.

FARRÉ, M. J.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. **Combined photo- Fenton and biological treatment for Diuron and Linuron removal from water containing humic acid.** Journal of hazardous materials, v. 147, n. 1-2, p. 167-174, 2007.

FRADE, V. M. F. **Oxidação química de enrofloxacin pelo processo Fenton.** 193f. Dissertação de mestrado em química farmacêutica – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. **Niobia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH.** Quim. Nova, Vol. 31, n. 3, 518-522, 2008

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. **Environmental impact of diuron transformation: a review.** Chemosphere, v. 56, n. 11, p. 1021-1032, 2004.

GUIMARÃES, I. R. et al. **Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process.** Applied Catalysis A: General, v. 347, n. 1, p. 89-93, 2008

HAN, L.H.; LIU, H.; WEI, Y. **In situ synthesis of hematite nanoparticles using a low-temperature microemulsion method.** Powder Technology, v. 207, n. 1-3, p. 42-46, 2011.

HAYES, B. L. **Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light.** CEM Publishing: Mathews, NC; Chapter 2, p. 29-74, 2002

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

IBAMAa. Relatório de comercialização de agrotóxicos. **IBAMA**, 08 março 2021. Disponível em: <<http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 08 março 2021.

IBAMAb. Legislação. **IBAMA**, 08 março 2021. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/component/legislacao/>>. Acesso em: 08 março 2021.

INMETRO. Portaria n.º 499. **INMETRO**, 29 dezembro 2011. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/legislacao/rtac/pdf/RTAC001773.pdf>>. Acesso em: 03 fevereiro 2021.

JIAO, Yue et al. **Facile hydrothermal synthesis of Fe₃O₄@ cellulose aerogel nanocomposite and its application in Fenton-like degradation of Rhodamine B**. Carbohydrate polymers, v. 189, p. 371-378, 2018.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. **Microwave-Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders**. Materials Research Bulletin, Pennsylvania, v. 27, n. 12, p. 1393-1405, set. 1992.

KOPANJA, L. et al. **Sol-gel combustion synthesis, particle shape analysis and magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles embedded in an amorphous silica matrix**. Applied Surface Science, v. 362, p. 380-386, 2016

KOSMAN, J. **Degradação de fármacos de interesse ambiental utilizando-se o processo foto-Fenton assistido por lâmpada de LED UV/vis**. 2019. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Universidade Estadual de Ponta, Ponta Grossa, 2019.

LASSOUED, Abdelmajid et al. **Synthesis, photoluminescence and Magnetic properties of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles through precipitation or hydrothermal methods**. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, v. 101, p. 212-219, 2018.

LEITE, D. D. O.; PRADO, R. J.. **Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio**. Rev. Bras. Ensino Fís., São Paulo , v. 34, n. 2, p. 1-9, jun. 2012.

LIANG, L., KANG, X., SANG, Y., & LIU, H. **One-dimensional ferroelectric nanostructures: synthesis, properties, and applications**. Advanced Science, v. 3, n. 7, 2016

LOPES, J. D. A. **Remoção de compostos persistentes com biorreator de membrana e adsorção em carvão ativado**. 2017. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2017.

MANSOUR, Houda et al. **Co-precipitation synthesis and characterization of tin-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic activities**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 114, p. 1-7, 2018

MANTILLA, H. D. R. **Degradação de antibióticos por processo foto-Fenton heterogêneo mediado por ferro imobilizado em argila sob irradiação LED UV e LED VIS**. 2019. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. p.124. 2019

MIRZAEI, A.; NERI, G. **Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review**. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 237, p. 749-775, 2016.

MONCADA, A. **Environmental fate of diuron**. Environmental Monitoring Branch, Department of Pesticide Regulation, Sacramento, California, 2004.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. **Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado**. Química Nova, v. 34, n. 8, p. 1370-1377, 2011.

MORAIS, W. O. **Tratamento via reação de fenton de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar**. 2015. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015

MOURA, F. N. **Síntese e Caracterização de Recobrimentos de Monetita e Hidroxiapatita Parcialmente Substituída com Zinco**. 2012. 105 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2012.

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. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate**, Talanta, v. 66, p. 86-91, 2005.

NIDHEESH, P. V. **Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review**. Royal Society of Chemistry Advances, v. 5, n. 51, p. 40552–40577, 2015.

OTURAN, M. et al. **Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes**. Chemical Engineering Journal, v. 171, n. 1, p. 127-135, 2011

PAILHÉ, N. et al. **Impact of structural features on pigment properties of α -Fe₂O₃ hematite**. Journal of Solid State Chemistry, v. 181, n. 10, p. 2697-2704, 2008

PERES, F.; MOREIRA, J.C.; DUBOIS, G. S. **É veneno ou remédio?: Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: Editora Fio Cruz, p.384, 2003.

PERGHER, S. B.C. et al. **Magnetic zeolites for removal of metals in water**. Quim. Nova, Vol. 28, n. 5, 751-755, 2005

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

ROLLMANN, G.; ROHRBACH, A.; ENTEL, P.; HAFNER, J. **First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite**. PHYSICAL REVIEW B, v 69, n 165107, 2004.

SANCHES, S. M. et al. **Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água**. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 13, 2003

SANCHIS, S.; POLO, A. M.; TOBAJAS, M.; RODRIGUEZ, J. J.; MOHEDANO, A. F. **Degradation of chlorophenoxy herbicides by coupled Fenton and biological oxidation**. Chemosphere, v. 93, n. 1, p. 115-122, 2013.

SCHWERTMANN, U. et al. **The effect of Al on Fe oxides. XIX. Formation of Al-substituted hematite from ferrihydrite at 25 C and pH 4 to 7**. Clays and Clay Minerals, Germany and USA, v. 48, n. 2, p. 159-172, 2000.

SILVA, A. C. et al. **Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 107, n. 3-4, p. 237-244, 2011.

SING, K. S. et al. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity** (Recommendations 1984). Pure and applied chemistry, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SONG, X., COLOMBO, C., PALUMBO, G., DII, E., JIANG, Z., LIU, Q., & ANGELICO, R. **Influence of hydrothermal synthesis conditions on size, morphology and colloidal properties of Hematite nanoparticles**. Nano-Structures & Nano-Objects, v. 2, p. 19-27, 2015

SOUZA, B. M. et al. **Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: a case study on diclofenac removal from aqueous solutions**. Chemical Engineering Journal, v. 256, p. 448-457, 2014.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. **Optical properties and electronic structure of amorphous germanium**. physica status solidi (b), v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966

TADIC, Marin et al. **Synthesis of core-shell hematite (α -Fe₂O₃) nanoplates: quantitative analysis of the particle structure and shape, high coercivity and low cytotoxicity**. Applied Surface Science, v. 403, p. 628-634, 2017.

UMALI, B. P.; OLIVER, D. P.; OSTENDORF, B.; FORRESTER, S., CHITTLEBOROUGH, D. J.; HUTSON, J. L.; & KOOKANA, R. S. **Spatial distribution of diuron sorption affinity as affected by soil, terrain and management practices in an intensively managed apple orchard**. Journal of Hazardous Materials, South Australi, v. 217-218, p. 398– 405, 2012

VORONTSOV, A. V. **Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design**. Journal of hazardous materials, v. 372, p. 103-112, 2019.

VETTORELLO, G.; BRANDT, V.; DALLAZEN, M. C.; KUNH, D.; ETGETON, H. P.; SPELLMEYER, J. G.; CARLESSO, W. M.; HOEHNE, L. **Micropoluentes em água - o novo desafio emergente**. Revista Caderno Pedagógico, v. 14, n. 1, 2017

WANJUN, T. ZHENG, Z. **Tunable luminescence and energy transfer of Ce³⁺/Eu²⁺/Mn²⁺-tridoped Sr₈MgLa (PO₄)₇ phosphor for white light LEDs.** Journal of Alloys and Compounds, v. 663, p. 731-737, 2016

WERMUTH, T. B. **Síntese hidrotermal assistida por microondas do KNbO₃ e sua caracterização microestrutural e de propriedades ópticas, elétricas e fotocatalíticas.** 2019. 116f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2019.

WEI, H. ; GAO, B.; REN, J.; LI, A.; YANG, H. **Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: a review.** Water research, v. 143, p. 608-631, 2018.

WEN, H.; GUA, L.; YU, H.; QIAO, X.; ZHANG, D.; Y, J. **Radical assisted iron impregnation on preparing sewage sludge derived Fe/ carbon as highly stable catalyst for heterogeneous Fenton reaction.** Chemical Engineering Journal, v. 328, p. 737–747, 2017.

YOSSA N. et al. **Fatty acid and mineral contents of Lycium ruthenicum Murr. and antioxidant activity against isoproterenol-induced acute myocardial ischemia in mice.** Food science & nutrition, v. 8, n. 2, p. 1075-1081, 2020.

ZALOUK, S., et al. **Disposal of animal by-products by wet air oxidation: Performance optimization and kinetics.** Chemosphere, v. 74, n. 2, p. 193-199, 2009.