

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Pâmela Vicente Martins

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS À BASE DE OSSO BOVINO
PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS**

Belo Horizonte (MG)

2019

Pâmela Vicente Martins

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS À BASE DE OSSO BOVINO
PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS**

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial para
a obtenção do título de Bacharel em
Química Tecnológica.**

**Orientadora: Prof. Dra. Raquel Vieira
Mambrini.**

CEFET-MG

Belo Horizonte (MG)

2019

Pâmela Vicente Martins

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS À BASE DE OSSO BOVINO
PARA REMOÇÃO DE CONTEMINANTES AMBIENTAIS**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado
em Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 26 de junho de 2019

**Prof. Dra. Raquel Vieira Mambrini
(orientadora – CEFET-MG)**

**Prof^a. Dra. Patrícia Sueli de Rezende
(avaliadora – CEFET-MG)**

**Prof. Dra. Diana Quintão Lima
(avaliadora – CEFET-MG)**

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por sua infinita bondade, pela presença em minha vida, pela força, perseverança e resiliência.

À minha família, em especial a minha mãe Rosimar por todo suporte, incentivo, e por nunca ter me deixado desistir. Minha irmã Poliana por todo seu companheirismo e ajuda. E tia Naguimar por todo apoio e carinho.

À prof. Raquel pela orientação durante todo esse trabalho, pela atenção, dedicação e paciência em me ensinar. Aos companheiros de laboratório, especialmente aos colegas do Argilas e Cia Ltda pelo empenho a me ajudar.

Agradeço também a instituição de ensino e pesquisa CFET por possibilitar a execução deste trabalho.

RESUMO

MARTINS, P. V.; MAMBRINI, R. V. Desenvolvimento de novos materiais à base de osso bovino para remoção de contaminantes ambientais.

O avanço tecnológico e a agroindustrialização proporcionou um aumento considerável da produção agrícola e pecuária no Brasil. Dados do IBGE mostram que no primeiro trimestre de 2019, foram abatidas no Brasil 7,77 milhões de cabeças de bovinos, em que foram gerados 1,91 milhões de toneladas de carcaças bovinas. O osso bovino é um tipo de carcaça bovina, produzido em larga escala e sem aplicação, é um problema, já que o aumento da geração desse resíduo sólido, requer maiores áreas para sua disposição. Dessa forma o presente trabalho buscou atribuir uma aplicação ao osso bovino, e assim reduzir o volume deste no meio ambiente. Para isso foram sintetizados catalisadores à base de hidroxiapatita proveniente do osso bovino, que foram impregnados com os metais Fe e Mo em diferentes concentrações. Foram sintetizados quatro materiais nomeados como, HAp/FeMo(20%), HAp/FeMo(15%), HAp/FeMo(10%) e HAp/Fe(20%). Os materiais foram caracterizados por Espectroscopia na região do Infravermelho, Termogravimetria, Difração de Raios X, e Microscopia Eletrônica de Varredura e observou-se que os catalisadores apresentaram características da hidroxiapatita, o suporte catalítico, e dos metais ferro e molibdênio, que são as fases ativas. Os materiais foram aplicados em reações do tipo Fenton heterogêneo em diferentes meios para remoção de contaminantes ambientais. No meio aquoso realizou a remoção do corante têxtil azul de metileno, normalmente encontrado em efluentes aquosos. E no meio oleoso avaliou a remoção da quinolina, composto nitrogenado poluente do petróleo. Os materiais apresentaram-se ativos para todos os testes, sendo a remoção de 53,6 % para o azul de metileno usando o HAp/FeMo(15%). Já para as reações com quinolina houve a remoção média de 80% com todos os materiais testados.

Palavras-chave: Osso bovino, Azul de metileno, Quinolina.

ABSTRACT

MARTINS, P. V.; MAMBRINI, R. V. Development of new bovine bone-based materials for the removal of environmental contaminants.

Technological advancement and agro-industrialization have led to a considerable increase in agricultural and livestock production in Brazil. IBGE data show that in the first quarter of 2019, 7.77 million head of cattle were slaughtered in Brazil, where 1.91 million tons of bovine carcasses were generated. Bovine bone is a type of bovine carcass, produced in large scale and without application, is a problem, since the increase in the generation of this solid residue, requires larger areas for its disposal. Thus, the present work sought to assign an application to the bovine bone, and thus to reduce its volume in the environment. For this, catalysts based on hydroxyapatite from bovine bone were synthesized, impregnated with Fe and Mo metals in different concentrations. Four materials named: HAp/FeMo(20%), HAp/FeMo(15%), HAp/FeMo(10%) and HAp/Fe(20%) were synthesized. The materials were characterized by Infrared Spectroscopy, Thermogravimetry, X-Ray Diffraction, and Scanning Electron Microscopy and it was observed that the catalysts had characteristics of the hydroxyapatite, the catalytic support, and the metals iron and molybdenum, which are the phases active. The materials were applied in heterogeneous Fenton type reactions in different media to remove environmental contaminants. In the aqueous medium, the methylene blue dye was removed, usually found in aqueous effluents. And in the oily environment evaluated the removal of quinoline, nitrogenous pollutant compound of petroleum. The materials were active for all the tests, with the removal of 53.6% for methylene blue using HAp/FeMo(15%). Already for the reactions with quinoline there was the average removal of 80% with all the materials tested.

Keywords: Bovine bone, Methylene blue, Quinoline.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de energia para uma reação química sem (a) e com (b) catalisador.....	3
Figura 2 - Exemplos de catalisadores mássicos (a) e suportados (b).....	5
Figura 3 – Exemplos de sítios ácidos e básicos em catalisadores heterogêneos sólidos. (Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis).....	6
Figura 4 - Imagem da sílica mesoporosa do tipo MCM-41.....	7
Figura 5 - Zeólita tipo Y.....	7
Figura 6 - Estruturas de compostos heterocíclicos de enxofre.....	9
Figura 7 - Estruturas dos compostos heterocíclicos aromáticos.....	10
Figura 8 - Esquema do mecanismo de reação para o processo Fenton.....	13
Figura 9 - Esquema do mecanismo de reação para o processo Fenton heterogêneo com ferro (II) e ferro (III).....	15
Figura 10 - Estrutura molecular do corante azul 4-RB. (Legenda: A- antraquinona como grupo cromóforo. B- diclorotriazina como grupo auxocromo e reativo).....	17
Figura 11 - Estrutura molecular do azul de metileno.....	17
Figura 12 - Estrutura molecular da fluorapatita.....	19
Figura 13 - Estrutura cristalina da hidroxiapatita (a) vista lateral, (b) vista superior. (Legenda: verde Ca^{2+} , violeta P^{5+} , vermelho O^{2-} , branco H^{+}).....	21
Figura 14 - Esquema da síntese dos materiais.....	23
Figura 15 - Esquema dos testes de oxidação de AM.....	25
Figura 16 - Esquema dos testes de oxidação da QN em água.....	26

Figura 17 - Esquema dos testes de oxidação da QN em octano.....	27
Figura 18 - Esquema dos testes de oxidação da QN em ciclohexano.....	28
Figura 19 - Espectros na região do Infravermelho para HAp, e para os materiais HAp/FeMo(20%), HAp/FeMo(15%), HAp/FeMo(10%) e HAp/Fe(20%).....	30
Figura 20 - Curvas TG obtida em ar para a OB, e para os materiais HAp/FeMo(20%), HAp/FeMo(15%), HAp/FeMo(10%) e HAp/Fe(20%).....	32
Figura 21 - Padrão de difração de raios x para a OB e para os sintetizados. (Legenda: ■= Mo(PO ₄) ₂ , ●= HAp, ◆= FePO ₄ , ×= Fe ₃ PO ₇ , □= Ca ₄ Fe ₉ O ₁₇).....	33
Figura 22 - Imagens de MEV dos materiais a) OB; b) HAp/FeMo10% c) HAp/FeMo15% d) HAp/FeMo20% e) HAp/Fe20%- nas aproximações de 100, 1000, 5000.....	37
Figura 23 - Oxidação do AM na presença do radical hidroxil.....	38
Figura 24 - Cinética de oxidação de AM (50 ppm) na presença dos materiais sintetizados (30 mg), 300 µL de H ₂ O ₂ , agitação constante, à temperatura ambiente.....	39
Figura 25 - Testes de estabilidade para o material HAp/FeMo(15%) (30 mg) na oxidação de AM (50 ppm), 300 µL de H ₂ O ₂ , agitação constante, à temperatura ambiente, durante quatro usos.....	40
Figura 26 - Oxidação da QN na presença do radical hidroxil.....	41
Figura 27 - Cinética de oxidação dos materiais sintetizados, com 10 mL de solução de 500 ppm de nitrogênio em QN em água, 30 mg de material, 300 µL de H ₂ O ₂ , agitação constante, à temperatura ambiente.....	41
Figura 28 - Reusos do material HAp/FeMo(15%) na oxidação de 10 mL de solução de 500 ppm de nitrogênio em QN em água, 30 mg de material, 300 µL de H ₂ O ₂ , agitação constante, à temperatura ambiente.....	42
Figura 29 : Sistema bifásico, água e óleo.....	43

Figura 30 - Cinética de oxidação dos materiais sintetizados, com 15 mL da solução de 500 ppm de nitrogênio em QN em octano, 30 mg do material, 300 µL de H ₂ O ₂ , 5 mL de água, agitação constante, à temperatura ambiente.....	44
Figura 31 - Espectros de massas por ESI-MS após os testes cinéticos de QN em octano.....	44
Figura 32 - Mecanismo proposto para degradação da QN.....	45
Figura 33 - Reusos do material HAp/FeMo(15%) (30 mg) na oxidação de QN (500 ppm de N), 300 µL de H ₂ O ₂ , 5 mL de água, agitação constante, à temperatura ambiente.....	46
Figura 34 - Cinética de oxidação de QN (500 ppm de N) na presença dos materiais sintetizados (30 mg), 300 µL de H ₂ O ₂ , 2 mL de acetonitrila, agitação constante, à temperatura ambiente.....	47
Figura 35 - Reusos do material HAp/FeMo(15%) (30 mg) na oxidação de QN (500 ppm de N), 300 µL de H ₂ O ₂ , 2 mL de acetonitrila, agitação constante, à temperatura ambiente.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura, tipo, e teores de metais em cada material.....	22
Tabela 2 - Quantidades dos reagentes usados para a síntese dos materiais bimetálicos.....	23
Tabela 3 - Bandas características da HAp e dos materiais HAp/FeMo(20%), HAp/FeMo(15%), HAp/FeMo(10%), e HAp/Fe(20%).....	31
Tabela 4 - Picos apresentados nos padrões de difrações de raios x dos materiais sintetizados.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

θ	Ângulo de varredura
$\delta_{\text{assim.}}$	Deformação angular assimétrica
$V_{\text{assim.}}$	Estiramento assimétrico
$\delta_{\text{sim.}}$	Deformação angular simétrica
$V_{\text{sim.}}$	Estiramento simétrico
AM	Azul de metileno
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DRX	Difração de Raios-X
HAp	Hidroxiapatita
HDM	Hidrodsmetalização
HDN	Hidrodsmnitrogenação
HDO	Hidrodsmoxigenação
HDS	Hidrodsmulfurização
HDT	Hidrotratamento
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IV	Espectroscopia na região do Infravermelho
kV	Quilovolt
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OB	Ossos bovinos
ODN	Desnitrogenação oxidativo
POA's	Processos Oxidativos Avançados
QN	Quinolina
TG	Análise Termogravimétrica

UV-Vis

Ultravioleta-Visível

JCPDS

Joint Committee on Powder Diffraction Standards

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Catálise.....	3
2.2	Contaminantes do Petróleo	8
2.3	Processo Oxidativo Avançado.....	11
2.4	Corantes Têxteis.....	16
2.5	Osso Bovino	18
2.6	Hidroxiapatita	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1	Síntese de catalisadores à base de hidroxiapatita proveniente do osso bovino, ferro e molibdênio	22
3.2	Caracterização dos precursores e dos materiais sintetizados.....	24
3.2.1	<i>Espectroscopia na região do Infravermelho.....</i>	<i>24</i>
3.2.2	<i>Termogravimetria</i>	<i>24</i>
3.2.3	<i>Difração de Raios X.....</i>	<i>24</i>
3.2.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	<i>24</i>
3.3	Aplicação dos materiais sintetizados.....	25
3.3.1	<i>Testes em meio aquoso.....</i>	<i>25</i>
3.3.1.1	<i>Remoção do Azul de Metileno.....</i>	<i>25</i>
3.3.1.2	<i>Remoção da Quinolina.....</i>	<i>25</i>
3.3.1.3	<i>Verificação da Estabilidade dos Catalisadores.....</i>	<i>25</i>
3.3.2	<i>Testes em meio oleoso.....</i>	<i>27</i>
3.3.2.1	<i>Remoção da Quinolina em Octano.....</i>	<i>28</i>
3.3.2.2	<i>Remoção da Quinolina em Ciclohexano.....</i>	<i>28</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	Síntese dos materiais à base de hidroxiapatita proveniente do osso bovino.....	29

4.2	Caracterização dos precursores e dos materiais sintetizados à base de hidroxiapatita proveniente do osso bovino.....	29
4.2.1	<i>Espectroscopia na região do Infravermelho.....</i>	29
4.2.2	<i>Termogravimetria</i>	31
4.2.3	<i>Difração de Raios X.....</i>	33
4.2.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	35
4.3	Aplicação dos materiais sintetizados.....	38
4.3.1	<i>Testes em meio aquoso.....</i>	38
4.3.1.1	<i>Remoção do Azul de Metileno.....</i>	39
4.3.1.2	<i>Remoção da Quinolina.....</i>	39
4.3.2	<i>Testes em meio oleoso.....</i>	42
4.3.2.1	<i>Remoção da Quinolina em Octano.....</i>	43
4.3.2.2	<i>Remoção da Quinolina em Ciclohexano.....</i>	43
5	CONCLUSÃO	49
6	REFEÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico e a agroindustrialização proporcionou um aumento considerável da produção agrícola e pecuária no Brasil. Simultaneamente a esse progresso há a produção de toneladas de resíduos, que muitas vezes sem destinação correta, tem comprometido a qualidade ambiental no meio rural (COSTA *et al.*, 2009). De acordo com levantamentos do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2019), no primeiro trimestre de 2019, foram abatidas no Brasil 7,77 milhões de cabeças de bovinos sob algum tipo de serviço de inspeção sanitária, em que foi gerado 1,91 milhões de toneladas de carcaças bovinas (REVISTA BRASILEIRA DE GEOGRAFIA, 2019). O osso bovino é um tipo de carcaça bovina, produzido em larga escala e sem aplicação, é um problema, já que o aumento da geração desse resíduo sólido, requer maiores áreas para sua disposição (INYANG; IBITOYE, 2018).

À crescente geração de resíduos sólidos, como a produção do osso bovino, tem exigido promover medidas para a gestão desses resíduos que visam utilizá-los como recursos e assim reduzir a carga ambiental (PI-CHENGCHEN; KUN-HSINGLIU; HWONG-WENMA, 2017). Dessa forma vários países tem criado iniciativas como desperdício zero, gestão sustentável de materiais e economia circular, que objetivam reutilizar esses resíduos de forma mais produtiva e sustentável, de maneira eficiente e ecologicamente correta minimizando a quantidade de materiais envolvidos e todos os impactos ambientais associados (ANSHASSI; J.LAUX; G.TOWNSEND, 2019).

À vista disso a catálise ambiental propõe o desenvolvimento de novos materiais para reduzir o volume de resíduos sólidos no meio ambiente. Além de promover a redução de gases nocivos lançados na atmosfera, tratar rejeitos líquidos, aumentar a eficiência de processos, tornando-os menos poluentes, e ainda criar tecnologias para controle ambiental e para a produção alternativa de energia (SCHMAL, 2012).

Pelo fato do osso bovino ser constituído predominantemente por hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, um material estável, biocerâmico, que apresenta alta capacidade de sorção, e habilidade de realizar troca iônica (MUSSETTI *et al.*, 2014). Além de ser um potencial recurso renovável, que pode ser aplicado na catálise heterogênea para vários sistemas de reação (IRIARTE-VELASCO *et al.*, 2017). O osso bovino pode ser aplicado como um material precursor para a síntese de catalisadores à base de hidroxiapatitas, já

que é uma alternativa viável, de baixo custo e visa a redução desse resíduo sólido no meio ambiente.

Dentro dessa perspectiva o presente trabalho buscou desenvolver catalisadores para remoção de contaminantes ambientais, tendo como suporte a hidroxiapatita proveniente de osso bovino, e como sítios ativos os metais ferro e molibdênio. Os materiais foram caracterizados por Espectroscopia na região do infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios-X (DRX), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). E empregados em reações de oxidação de compostos orgânicos, em meio aquoso e oleoso, sendo que os substratos escolhidos foram o azul de metileno e a quinolina.

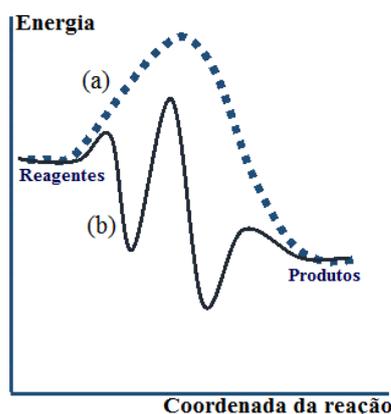
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Catálise

Pode-se expressar a catálise como o conjunto dos processos e conhecimentos que aumentam a velocidade das reações químicas, ou mudam o caminho delas, sem alterar parâmetros reacionais clássicos como, a temperatura, pressão, tempo de contato e concentração (MCNAUGHT; WILKINSON, 2014). A catálise tem grande importância na indústria química, em geral, petroquímica para os setores de refino de petróleo. Seja na geração de energia, na preservação do meio ambiente com o tratamento de gases e águas, ou até mesmo no desenvolvimento de novos materiais (SCHMAL, 2012). Atualmente mais de 80% dos produtos químicos industriais passam em pelo menos uma etapa de sua fabricação por um processo catalítico, evidenciando o emprego desses mecanismos em diferenciados setores industriais como, polímeros, agroquímicos, aromas e fragrâncias, e fármacos (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHERB; SANTOS, 2017).

A catálise é composta por uma sucessão de processos elementares, que acontece durante o contato entre reagentes e catalisador. O catalisador intervém no mecanismo, promove um novo caminho reacional energeticamente mais favorável, o que remete na redução da energia de ativação, e conseqüentemente no aumento da velocidade reacional. Ele é regenerado no fim de cada ciclo reacional, sendo que cada processo é geralmente reversível e ocorre nos sítios ativos do mesmo (TAFAREL, 2018).

Figura 1. Diagrama de energia para uma reação química sem (a) e com (b) catalisador.



Fonte: Autor próprio.

Catalisador é uma substância química que adicionada em pequenas quantidades aumenta a razão de uma reação sem modificar a energia global padrão de Gibbs na reação

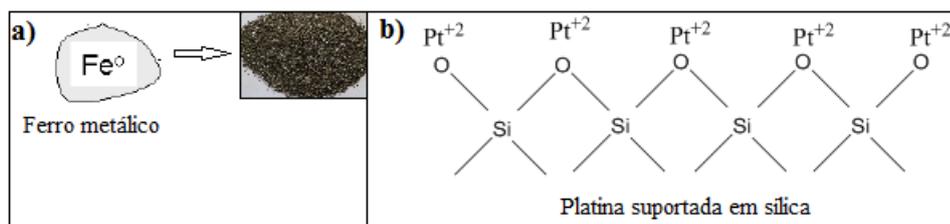
(Figura 1). É regenerado a cada ciclo catalítico, e não influencia no equilíbrio final da composição após o término da reação (LIMA, 2012). Um bom catalisador deve ser estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, resistente ao atrito, pouco quebradiço, possuir vida útil longa, ser capaz de restaurá-la ao mesmo nível se por algum motivo for reduzida, utilizando rotas econômicas e fáceis de executar (HELWANI, 2009).

O catalisador eficiente deve compor-se de três importantes qualidades: atividade, seletividade e estabilidade. A atividade é a medida da eficiência do sólido em transformar reagentes em produtos, visto que pode ser perdida ao longo da vida útil do material devido a fatores que causam a desativação, como o envenenamento, que é a redução dos centros ativos do catalisador provocado por uma adsorção química forte de impurezas. A incrustação, outra forma de desativação, é a deposição de material não reativo sobre a superfície, que impede o acesso ao interior da estrutura porosa. E por fim, transformações estruturais no estado sólido que ocasionam a redução da área superficial do material (CIOLA, 1981; XIAO *et al.*, 2015).

A seletividade de um catalisador provém da característica de favorecer a formação de um produto específico e desejado, em comparação aos outros. Sendo que este aspecto pode ser favorecido na formulação do catalisador. Conhecendo o mecanismo reacional, pode-se aprimorar as condições que o material deve obedecer para a formação do produto desejado. Por fim, tem-se a estabilidade a qual refere-se a quantidade de ciclos reacionais que um catalisador suporta sem começar a perder a sua atividade (CIOLA, 1981; REECE *et al.*, 2018).

Em relação às condições experimentais de operação, os catalisadores apresentam-se de diferentes formas. Os catalisadores mássicos (Figura 2(a)) geralmente são um aglomerado formado de grãos da fase ativa, quase pura, maiores do que alguns milímetros. Toda a sua massa é composta por substâncias ativas. Os catalisadores suportados (Figura 2(b)) são mais utilizados industrialmente, nestes a natureza da superfície que contém a fase ativa, é quimicamente diferente do suporte, material que sustenta a fase ativa e atribui ao catalisador porosidade e resistência mecânica (FAJARDO, 2004; VOSKANYAN; YUCHAN, 2019).

Figura 2. Exemplos de catalisadores mássicos (a) e suportados (b).



Fonte: Autor próprio.

A catálise pode ser dividida entre homogênea e heterogênea. Sendo que na catálise homogênea os reagentes e catalisadores estão na mesma fase, gasosa ou líquida, contudo os produtos podem pertencer a fases diferentes. Normalmente os catalisadores mais usados nessa categoria são compostos de coordenação com metais de transição. Essa classe tem maior aplicação em compostos de maior valor agregado em diversas áreas da química fina, ressaltando ao de aromas, agroquímico e farmacêutico, no entanto ultimamente são menos usados nas indústrias (HELFFERICH, 2007).

Na catálise heterogênea, os reagentes líquidos ou gasoso, se encontram em fases distintas dos catalisadores, que são comumente sólidos. A reação ocorre nos sítios catalíticos, e idealmente a velocidade da reação é diretamente proporcional ao número desses sítios ativos (DILLEN *et al.*, 2003). Os catalisadores heterogêneos típicos são metais suportados em sólidos com alta área específica, óxidos metálicos, zeólitas e haletos metálicos. São empregados, por exemplo, na indústria petroquímica, da química de base e de abatimento de poluentes (ZHANG *et al.*, 2019).

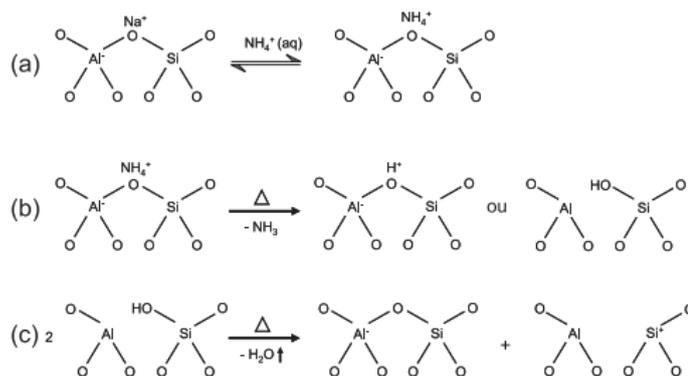
Industrialmente a catálise heterogênea tem maior vantagem, visto que a aplicação de catalisadores solúveis ocasiona problemas como a corrosão, produção de rejeitos e dificuldade de separação dos produtos obtidos, do catalisador e dos reagentes usados. O emprego de catalisadores heterogêneos reduz esses transtornos, além de serem facilmente separados dos produtos, podem ser regenerados e reutilizados, são de fácil manuseio, alta estabilidade térmica, e apresentam elevada atividade e seletividade perante variadas reações (LI; LIU, 2015).

A primeira etapa da catálise é a difusão, isto é o transporte de massa devido o gradiente de concentração, dos reagentes da fase líquida até o sítio ativo. Em seguida tem-se a adsorção que pode ocorrer de duas maneiras dependendo da magnitude e do tipo de

interação entre as moléculas. A fisissorção é a adsorção física, é majoritariamente composta por forças de Van Der Waals, a entalpia ou o calor envolvido é baixo, e não há alteração química das moléculas adsorvidas (SCHMAL, 2012). Na quimissorção as moléculas a serem transformadas vão realizar ligações químicas com o sítio, ativando ligações específicas. As espécies ativadas devido a pequena mobilidade, podem formar complexo ativado, precursor dos produtos da reação. A adsorção química é não-dissociativa quando a molécula é adsorvida sem fragmentação, e dissociativa quando é adsorvida com dissociação em dois ou mais fragmentos. Após a formação do produto há a dessorção, o produto sai da esfera de atuação do catalisador e libera os sítios ativos, para a adsorção de novas moléculas de reagentes (SCHMAL, 2012; ZHANG *et al.*, 2019).

Da perspectiva da função química os catalisadores podem ser classificados como básicos, e ácidos (Figura 3). Os básicos são classificados assim por possuírem sítios básicos de Brønsted, receptores de prótons, e/ou sítios básicos de Lewis, doadores de par de elétrons.

Figura 3. Exemplos de sítios ácidos e básicos em catalisadores heterogêneos sólidos. (Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis).

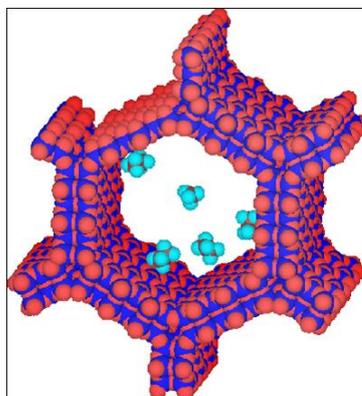


Fonte: (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Novos materiais sólidos básicos tem sido aplicados nos processos catalíticos de indústrias de química fina e especialidades, em que apresentam atividade e seletividade elevadas, menor formação de rejeitos, viável substituição de reagentes tóxicos e redução dos custos de produção. Pode-se citar como exemplo a utilização da zeólita, e sílica

mesoporosa MCM-41 (Figura 4), para obter cromenos e cumarinas, utilizados no preparo de fármacos com ação anti-hipertensivas e anticoagulantes (TOMIFUJI; KURAHASHI; MATSUBARA, 2019).

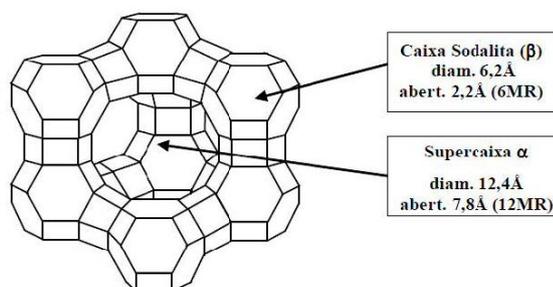
Figura 4. Imagem da sílica mesoporosa do tipo MCM-41.



Fonte: (ANDRADE, 2013).

Os catalisadores ácidos portam sítios ácidos de Brønsted, possuidores de prótons e/ou sítios ácidos de Lewis, receptores de elétrons, sendo que a força e o número desses sítios, além da morfologia do suporte como a área superficial, e o diâmetro de poros, determinam a acidez do material. Esses materiais promovem a síntese de diversos produtos químicos relevantes industrialmente, produzidos em pequena e grande escala. O craqueamento catalítico seguido por reações de transferência de hidrogênio, isomerização e ciclização são promovidos por catalisadores ácidos como aluminossilicatos ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) e zeólitas do tipo Y (Figura 5), é uma das reações mais importantes na indústria petroquímica (ZAZO *et al.*, 2016).

Figura 5. Zeólita tipo Y.



Fonte: (ARAÚJO et al., 2009).

A catálise ambiental visa tratar gases nocivos lançados na atmosfera, rejeitos líquidos, tanto de natureza orgânica como inorgânica e tem se destacado nas últimas décadas. A catálise ambiental propõe também o desenvolvimento de novos materiais para aumentar a eficiência de processos, e torná-los menos poluentes, além de criar tecnologias para controle ambiental e para a produção alternativa de energia (SCHMAL, 2012). Além do mais, a utilização de processos catalíticos é um dos doze princípios da Química Verde, e associa-se a outros como, maior seletividade atômica, economia de energia e rotas sintéticas mais curtas (VACCARO *et al.*, 2018). Devido a pressões sociais e governamentais por métodos mais limpos, a inserção de novos processos baseados em catálise são aguardados, e muito bem vindos nos próximos anos (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHERB; SANTOS, 2017).

2.2 Contaminantes do Petróleo

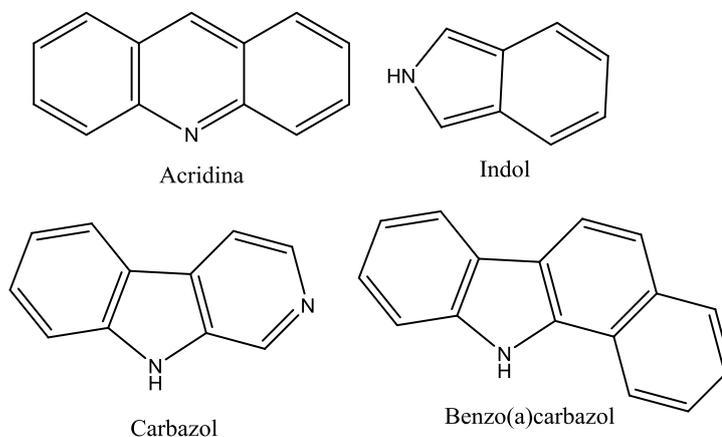
O Brasil é um grande consumidor de combustíveis fósseis, como o diesel e a gasolina, pois tem grandes dimensões territoriais e sua malha de transporte é predominantemente rodoviária. Essa intensa utilização produz sérios problemas ambientais e sociais, pelo fato desses combustíveis possuírem poluentes, que ao sofrerem combustão emitem gases tóxicos que comprometem a qualidade do ar (MOTHÉ *et al.*, 2014). Simultaneamente, o governo tem exigido combustíveis de melhor qualidade e menos lesivos ao meio ambiente, e isso tem levado as agências de proteção ambiental a tornar mais estritas as especificações de derivados do petróleo (MACÊDO *et al.*, 2013; ARUNKARTHICK; ROY; CHATTOPADHYAY, 2019).

Dessa maneira estudos vem sendo realizados com o intuito de otimizar o processo de refino, mediante a melhoria do desempenho de catalisadores, ou desenvolvendo processos alternativos de menor custo. À vista disso é essencial a remoção de compostos heterocíclicos principalmente os que contém enxofre e nitrogênio em suas estruturas, visto que eles causam impactos negativos tanto nas emissões após a queima, como também na qualidade do produto final, além de afetarem negativamente processos de hidrotratamento (SILVA JUNIOR, 2007; J.C.GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2018).

Os processos de hidrotratamento (HDT) correspondem à remoção de moléculas orgânicas com heteroátomos contidas no petróleo e acontecem na presença de catalisadores heterogêneos, em atmosfera de hidrogênio à elevada temperatura e pressão.

possuem atividades carcinogênicas e mutagênicas, oferecendo riscos à saúde humana (SINGH *et al.*, 2011).

Figura 7. Estruturas dos compostos heterocíclicos aromáticos.



A remoção destes compostos é de extrema importância na refinação de petróleo, porém em sua maioria é obtida por processos catalíticos operados em altas temperaturas e pressões, que são de difícil execução e de alto custo pela necessidade de implantação de equipamentos caros. Por isso é crucial desenvolver pesquisas para obter novos materiais capazes de atuarem em baixas condições de reações, e assim alcançar combustíveis menos poluentes, e danosos ao ecossistema (MAMBRINI *et al.*, 2012).

O processo de desnitração oxidativa (ODN) é um método alternativo ao hidrotreatamento, e fundamenta-se na oxidação de compostos nitrogenados para formarem óxidos de nitrogênio que podem ser separados do óleo por extração com um solvente polar, uma vez que o óleo não oxidado é imiscível em solventes polares (MIRSHAMSI *et al.*, 2019). No processo de ODN pode-se utilizar oxidantes como oxigênio, peróxido de hidrogênio e peróxidos orgânicos, em que é comum a aplicação de catalisadores, e luz UV para aumentar a taxa de oxidação, seja pela formação de radicais livres ou através da redução da energia de ativação do estado de transição durante a oxidação (PRADO; RAO; KLERK, 2017). Contudo no método ODN a oxidação não é seletiva, dessa forma não ocorre apenas para compostos que contém nitrogênio, assim a oxidação de outras substâncias presentes no meio pode formar produtos indesejáveis (XIBIAOZHANG *et al.*, 2019).

2.3 Processo Oxidativo Avançado

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) fundamentam-se na produção de radicais livres altamente oxidantes, principalmente o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$), capazes de promover de forma eficiente a degradação de poluentes de diversas complexidades (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Considerados uma ótima alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como em águas residuais e solos contaminados, se destacaram por viabilizar a mineralização, isto é, a degradação contaminantes orgânicos em substâncias inorgânicas menos poluentes reduzindo dessa maneira o impacto ambiental (BRITO; SILVA, 2012).

As reações de oxidação que envolvem agentes oxidantes com o ozônio (O_3) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) são, em geral, termodinamicamente espontâneas, porém a cinética é lenta. Já as reações que ocorrem na presença de radicais livres fortemente oxidantes como o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$), são rápidas e quanto maior a concentração dessas espécies maior será a velocidade, podendo obter taxas de reações milhões de vezes mais rápidas. Dessa forma a geração do radical hidroxil é fundamental para a eficiência do processo (CARVALHO, 2016; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

O radical hidroxil é um dos mais potentes oxidantes já conhecidos devido sua alta reatividade, $E_{\text{redução}}^0 = 2,8 \text{ V}$, e pelo fato de não ser seletivo é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos incluindo os recalcitrantes, aqueles de difícil degradação, hidrofóbicos e bioacumulativos (CORTEZ et al., 2011). O radical hidroxil é produzido através de reações que resultam na combinação de oxidantes, como o ozônio e peróxido de hidrogênio, com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores, podendo oxidar os compostos orgânicos de acordo com três mecanismos básicos, que dependem da estrutura do contaminante orgânico (HSING-LUNGLIEN *et al.*, 2019).

Esses três mecanismos são o de abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrofílica e por transferência eletrônica. Abaixo esses mecanismos são exemplificados.

- Abstração de átomo de hidrogênio:

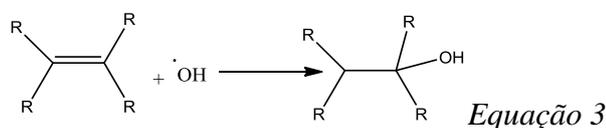
O radical hidroxil formado oxida compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 1). Após, ocorre a adição de oxigênio molecular formando radical peroxil (Equação 2), intermediário que inicia reações térmicas em cadeia levando a degradação até dióxido de carbono, água e sais inorgânicos.

Esta reação ocorre principalmente com hidrocarbonetos alifáticos (BRITO; SILVA, 2012; AMETA *et al.*, 2018).



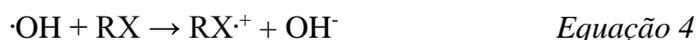
- Adição eletrofílica:

Nesse mecanismo acontece a adição eletrofílica de radical hidroxil em compostos orgânicos que contêm ligações π , formando radicais orgânicos (Equação 3). Procede geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos alifáticos (BRITO; SILVA, 2012).



- Transferência eletrônica:

É comum em hidrocarbonetos clorados (Equação 4), em que a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio são desfavorecidas (GARRIDO-RAMÍREZ; GTHENG; MORA, 2010).



Além das reações citadas acima podem ocorrer reação radical-radical que são indesejáveis, visto que consomem os radicais hidroxil prejudicando a eficiência do processo (Equações 5 e 6).



Outros fatores que afetam a formação de radicais são o pH, a temperatura, a presença de íons, e o tipo de poluente (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Os POA's podem ser classificados como homogêneos e heterogêneos. Nos processos heterogêneos utilizam-se catalisadores que se apresentam em fase distinta dos reagentes ou produtos. Os métodos de oxidação catalítica possuem a vantagem de conseguir tratar isoladamente um único ou um grupo de poluentes, visto que através da escolha do catalisador é possível controlar o grau da conversão dos contaminantes, selecionar diferentes rotas de reação, podendo evitar assim a formação de poluentes

secundários. Os catalisadores utilizados no tratamento de resíduos em meio aquoso dividem-se em óxidos de metais de transição, metais nobres suportados, sais de metais e seus complexos. Algumas dessas espécies possuem propriedades fotocatalíticas, e tem sido muito estudadas com reatores em nível de bancada (NAVES, 2009). Com o aprimoramento dos POA's novos catalisadores tem sido criados e testados, dentre eles os catalisadores suportados em zeólitas ou óxidos constituídos de metais nobres ou metais de transição, e se destacaram como mais promissores principalmente quando aplicados em efluentes aquosos (TURSUNOV; KUSTOV; TILYABAEV, 2019; LIU *et al.*, 2019).

Nos processos homogêneos as reações de geração de radicais ocorrem em uma única fase. São variados os POA's classificados dessa maneira, sendo que as principais formas são:

- Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$):

O processo Fenton consiste na reação entre sais de ferro II (Fe^{2+}) que agem como catalisadores para a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Equação 7) promovendo alta concentração de radicais hidroxil (Figura 8). O pH interfere consideravelmente neste método sendo que valores de pH acima de seis ocorre a precipitação dos íons de ferro na forma de hidróxidos, e valores abaixo de dois o peróxido de hidrogênio é protonado e forma uma espécie mais estável (H_3O^+), reduzindo assim a reatividade com íons de Fe^{2+} (SREEJA; SOSAMONY, 2016).

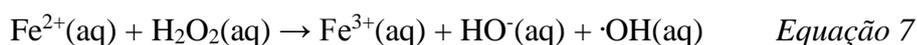
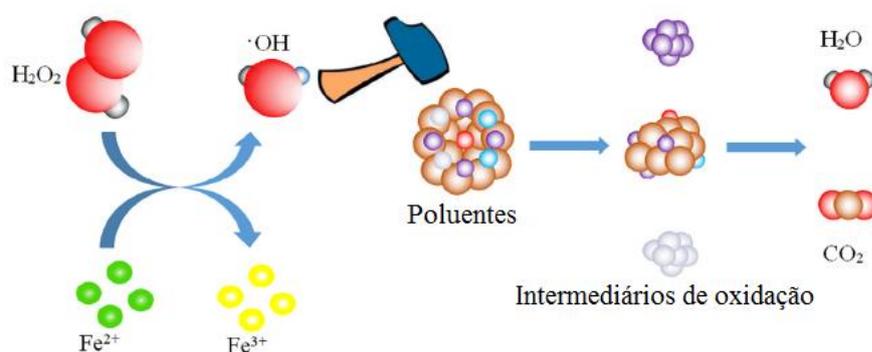


Figura 8. Esquema do mecanismo de reação para o processo Fenton.



Fonte: (ZHANG *et al.*, 2019).

A oxidação a partir do processo Fenton pode ocorrer de maneira direta, em que íons Fe^{2+} e Fe^{3+} podem reduzir ou oxidar diretamente a matéria orgânica, e indireta, onde há a formação do radical hidroxil. E o peróxido de hidrogênio pode sequestrar o radical hidroxil formando o radical hidroperoxil ($\cdot\text{O}_2\text{H}$) que possui menor potencial de redução ($E^0 = 1,42 \text{ V}$), prejudicando assim o processo de degradação (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

O processo Fenton tem amplo potencial por ser simples uma vez que a reação ocorre à pressão e temperatura ambientes, aplica a uma grande variabilidade de compostos de diversas complexidades, além do ferro ser o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre (REINA *et al.*, 2012).

- Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$):

Considerado muito efetivo, seu mecanismo reacional consiste inicialmente na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons ferrosos, formando os radicais hidroxil. Os íons Fe^{3+} , gerados pela oxidação de Fe^{2+} , sofrem fotólise pela ação radiação UV/Visível, reduz o número de oxidação inicial, e reagem novamente com o peróxido de hidrogênio, promovendo assim uma contínua fonte de radicais hidroxil (Equação 8). Desta maneira possui grande degradação compostos orgânicos (VORONTSOV, 2019).



O Foto-Fenton possui maior eficiência de degradação comparado ao Fenton, visto que a fotólise do peróxido de hidrogênio contribui para aceleração na produção de radicais hidroxil (NAVES, 2009).

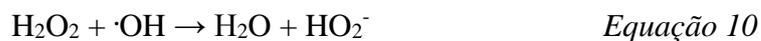
- UV/ H_2O_2 :

O radical hidroxil é gerado através da cisão homolítica da molécula de peróxido de hidrogênio (Equação 9), com a quebra de uma ligação sigma de elevada energia (AUDINO *et al.*, 2019).



O emprego do peróxido de hidrogênio combinado com radiação ultravioleta resulta numa reação indireta, muito eficiente devido o potencial de redução do radical hidroxil ($E^\circ = +2,80 \text{ V}$) ser mais elevado que o do peróxido ($E^\circ = +1,78 \text{ V}$), dessa maneira há uma oxidação mais enérgica. Entretanto o peróxido de hidrogênio também pode agir

como capturador de radicais $\cdot\text{OH}$, (Equação 10), e comprometer a eficiência do sistema (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).



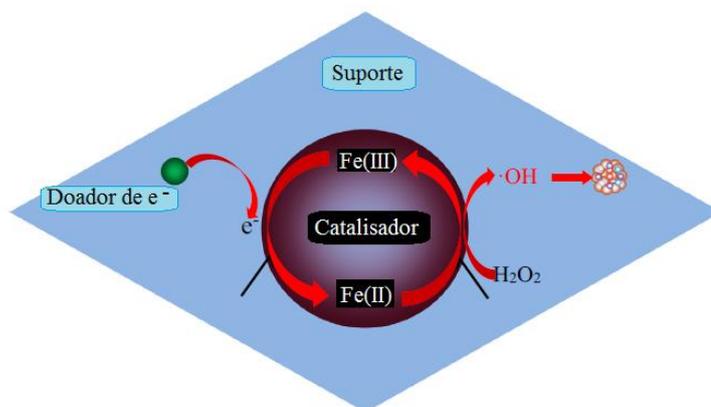
A utilização do sistema UV/H₂O₂ tem sido empregado na degradação de vários poluentes orgânicos presentes em efluentes industriais, e apresenta vantagens de ser um processo de simples operação, o peróxido de hidrogênio possui a alta solubilidade em água, e a formação de dois radicais $\cdot\text{OH}$ por molécula de H₂O₂ fotolisada. Porém há desvantagens como a taxa de oxidação química do poluente ser limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxil e o peróxido também agir como capturador desses radicais (BOUCENNA *et al.*, 2019).

- UV:

Este método se baseia na formação de radicais a partir de reações nas quais os reagentes absorvem a radiação UV, passando para estados mais excitados (NAVES, 2009).

Outra variedade dos POA's é o Fenton heterogêneo (Fenton-like), em que é usado catalisadores sólidos que contém sítios ativos na superfície onde ocorre a reação (Figura 9). Neste processo, o catalisador imobilizado no sólido facilitam a transferência de elétrons e assim promovem as reações. O Fenton heterogêneo ocorre em uma faixa de pH maior e reduz a produção de lodo (ZHANG *et al.*, 2019).

Figura 9. Esquema do mecanismo de reação para o processo Fenton heterogêneo com ferro (II) e ferro (III).



Fonte: (ZHANG *et al.*, 2019).

Os Processos Oxidativos Avançados são considerados tecnologias ambientalmente limpas, com reação indiscriminada e forte entre compostos orgânicos e radicais hidroxil. Sendo destaque a degradação de contaminantes refratários e tóxicos, podendo levar a completa mineralização (BASHEERHASAN; AZIZ; WANDAUD, 2012). Dentre as principais vantagens destes processos destacam-se, a possibilidade de degradar poluentes cuja concentração seja muito baixa ($\mu\text{g L}^{-1}$), a maioria dos sistemas não gera resíduos, simplicidade de aplicação, além da possibilidade de serem utilizados em conjunto com tratamentos biológicos. As limitações predominantes dessas técnicas referem-se à construção de reatores em escala real, os custos com energia e o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015). No entanto, os POA's são uma alternativa promissora para remediação ambiental e podem se tornar ainda mais atraentes se a irradiação utilizada for obtida a partir de fontes naturais e limpa.

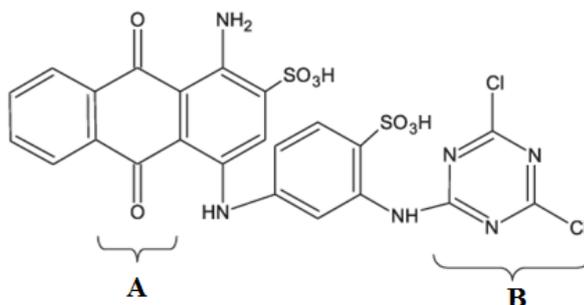
2.4 Corantes Têxteis

Os corantes em geral são amplamente empregados em diversos setores industriais, como na indústria alimentícia, farmacêutica, têxtil e de papel. Anualmente toneladas desses compostos são produzidos e descartados junto aos demais efluentes nos corpos aquáticos (OLIVEIRA et al., 2013; DUAN et al., 2019). Por serem compostos orgânicos com grupos aromáticos complexos os corantes são moléculas estáveis, sendo assim de difícil biodegradação. Classificados pela estrutura química e solubilidade, os solúveis em água são os mais difíceis de serem eliminados (LAKEWKEBEDE et al., 2019; LUNA et al., 2019). Dessa forma acarretam vários problemas, pois reduzem a passagem de luz solar pela água impossibilitando a realização de fotossíntese pela flora aquática, e trazem prejuízos a fauna e todo o ecossistema envolvido, além da poluição visual (FREITAG, 2013; RABABTAOURATI; KHADDOR; KASMI, 2019).

Os corantes possuem estrutura química e cor distintas, já que cada um possui um determinado cromóforo, grupo de átomos ou elétrons presentes nas moléculas responsáveis pela cor. O composto que contém o cromóforo é denominado de cromógeno. E o grupo que modifica a capacidade do cromóforo absorver a luz, é o auxocromo. Os cromóforos mais comuns são a ligação dupla carbono-carbono, dupla carbono-nitrogênio,

grupos carbonila, azo, nitro, e anéis quinoides. Já os auxocromos são os grupos carboxila, amina, sulfonato, carboxila (Figura 10). (DEVIRAMAN; S.KANMANI, 2016).

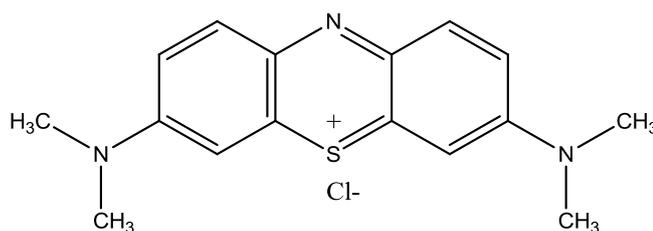
Figura 10. Estrutura molecular do corante azul 4-RB. Legenda: A- antraquinona como grupo cromóforo. B- diclorotriazina como grupo auxocromo e reativo.



Fonte: (BERGAMIN *et al.*, 2005).

O corante azul de metileno (AM) apresenta caráter catiônico dessa forma realiza ligações iônicas com grupos de cargas opostas, possui uma variedade de aplicações sendo utilizado no tingimento de algodão, lãs, poliésteres, nylons e papel, tinturas temporárias para cabelos, além de ser indicador químico e corante bacteriológico. Este corante é um composto aromático heterocíclico (Figura 11), de massa molecular $373,92 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\text{Cl}$. Se caracteriza por ser um sólido, de cor verde escuro, bastante solúvel em água e etanol, sendo que em solução apresenta coloração azul. Exibe em sua composição a estrutura da fenotiazina, composto que está presente em antihistamínicos e antipsicóticos, e quando aquecido pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico (RAHMANI; SEDAGHAT, 2019). A exposição aguda ao azul de metileno pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano (OLIVEIRA *et al.*, 2013; MITHUNSARKER *et al.*, 2019).

Figura 11. Estrutura molecular do azul de metileno.



2.5 Osso Bovino

O avanço tecnológico e a agroindustrialização proporcionou um aumento considerável da produção agrícola e pecuária no Brasil. Simultaneamente a esse progresso há a produção de toneladas de resíduos, que muitas vezes sem destinação correta, tem comprometido a qualidade ambiental no meio rural (COSTA *et al.*, 2009). De acordo com levantamentos do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2019), no primeiro trimestre de 2019, foram abatidas no Brasil 7,77 milhões de cabeças de bovinos sob algum tipo de serviço de inspeção sanitária, em que foi gerado 1,91 milhões de toneladas de carcaças bovinas (REVISTA BRASILEIRA DE GEOGRAFIA, 2019; TELURI *et al.*, 2015).

A destinação e o processamento dos subprodutos do abate bovino dependem de atributos locais, como a logística entre operações e a existência de mercado (DAMACENO *et al.*, 2018). Dessa maneira em cidades com abatedouros de pequeno porte e que não possuem infraestrutura para graxarias, que consistem na atividade de coleta e reciclagem dos restos de animais gerados pelos abatedouros, os resíduos sólidos são destinados a lixões ou aterros e descartados sem controle sanitário, sendo misturados ao lixo comum (MATTAR; JÚNIOR; OLIVEIRA, 2014).

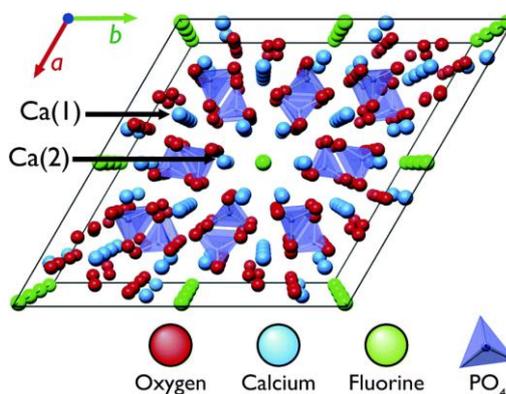
Os ossos bovinos (OB) são resíduos produzidos em larga escala, sem aplicação, são descartados contribuindo para a poluição ambiental (INYANG; IBITOYE, 2018). São constituídos predominantemente por hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), um material cerâmico biocompatível que apresenta diversas características pertinentes possibilitando sua utilização em vários setores industriais, inclusive sua aplicação com sucesso na catálise heterogênea (MUSSETTI *et al.*, 2014).

Dessa forma o uso eficiente do osso bovino como um material precursor para a síntese de catalisadores à base de hidroxiapatitas, contribui para se obter um desenvolvimento sustentável. É uma alternativa viável de baixo custo, já que há quantidades abundantes dessa matéria-prima no Brasil. Além do mais, o processo de conversão desse resíduo em um produto benéfico é econômico e ecológico (INYANG; IBITOYE, 2018).

2.6 Hidroxiapatita

As apatitas pertencem a família dos fosfatos de cálcio, são um dos minérios mais abundantes na crosta terrestre, além de serem o principal componente mineral da rocha fosfática. Essa espécie pode ser encontrada na forma hexagonal ou monoclínica, e sua estrutura geral é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$. Dentro dessa classe encontram-se, a cloroapatita, fluorapatita (Figura 12) e hidroxiapatita, que são diferenciadas pelos seus ânions predominantes, Cl^- , F^- , OH^- respectivamente (SANTOS, 2013).

Figura 12. Estrutura molecular da fluorapatita.



Fonte: (JAY *et al.*, 2015).

A hidroxiapatita (HAp) é um material biocerâmico encontrado na natureza de fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, seu nome é composto pelas palavras *hidroxi* referente ao grupo hidroxila (OH^-), e *apatita*, é um nome mineral que vem do grego e significa “decepção” pelo fato de ser confundida com turmalina ou berilo (SANTOS, 2013; BONAN *et al.*, 2014). É o fosfato de cálcio mais estável, e possui a relação molar Ca/P 1,67, sendo que leves desequilíbrios nesta proporção, podem formar outras fases que afetam a interação do material com os tecidos biológicos (MUSETTI *et al.*, 2014).

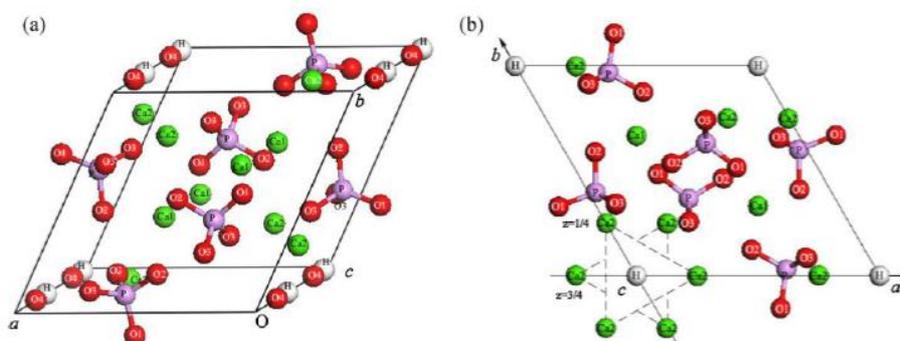
A HAp pode ser obtida por fontes naturais, como ossos bovinos, casca de ovo, conchas e corais, já que é o principal componente da fração sólida obtida da calcinação de ossos de animais (UNAIIRIARTE-VELASCO *et al.*, 2018). Também pode ser sintetizada através de métodos químicos secos, tais como reação de estado sólido e síntese por combustão, e por meio de métodos químicos úmidos, como hidrólise, processos hidrotermais, precipitação, síntese sol-gel, entre outros (TSUCHIDA *et al.*, 2008). Entretanto, a atividade mecânica da HAp sintética é inferior quando comparado ao tecido

ósseo, especialmente em relação a sua natureza frágil e baixa tenacidade a fratura, por esse motivo tem utilização clínica limitada (ROBERTS *et al.*, 2015).

A HAp é o principal componente mineral no tecido duro, como ossos e dentes, em que é amplamente utilizada na área biomédica, por apresentar propriedades desejáveis como, não toxicidade, biodegradabilidade, capacidade de se ligar a biomoléculas como proteínas, enzimas, DNA (MANATUNGA *et al.*, 2016). Além disso apresenta osteocondutividade que consiste na habilidade de fornecer a estrutura apropriada para vascularização, infiltração celular, formação de cartilagem e deposição de tecido ósseo (BONAN *et al.*, 2014). Possui características bioativas, pelo fato de sua composição química e propriedades cristalográficas serem similares a porção mineral de tecidos duros humanos. Dessa maneira é aplicada nas áreas médica, odontológica e farmacológica, além de apresentar propriedades antibacterianas quando utilizadas em implantes com revestimento de titânio (PEREIRA, 2016). Apesar da HAp ter amplo número de aplicações, ela apresenta alta fragilidade e baixa resistência mecânica, dessa forma é empregada somente em regiões que não sofrem grandes esforços mecânicos, como na ortopedia maxilo-facial, cirurgias de implante dentário (RESENDE; NELE; SALIM, 2006). Entretanto é possível melhorar essas propriedades associando-a a outros materiais como zircônia, alumina, titânio e biovidro (SEBTI *et al.*, 2002).

A estrutura da HAp pode ser alterada de acordo com o método de reação química empregado, sendo que suas características estão relacionadas a sua pureza, cristalização e estequiometria. Além do mais, sua conformação permite substituições isomorfas que podem modificar os parâmetros de rede, a cristalinidade, a dimensão dos cristais e a estabilidade. A Figura 13 representa a célula unitária hexagonal da HAp, que consiste no arranjo de íons cálcio (Ca^{2+}), hidroxila (OH^-) e fosfato (PO_4^{3-}) (SANTOS, 2013; PEREIRA, 2016).

Figura 13. Estrutura cristalina da hidroxiapatita (a) vista lateral, (b) vista superior. (Legenda: verde Ca^{2+} , violeta P^{5+} , vermelho O^{2-} , branco H^+).



Fonte: (SANTOS, 2013).

Este material biocerâmico possui a capacidade de realizar troca iônica que podem ocorrer individualmente ou simultaneamente (SILVESTER *et al.*, 2014). Dessa maneira os grupos fosfatos podem ser substituídos por carbonatos e vanadatos, os íons cálcio por cátions metálicos como chumbo(II), cádmio, cobre(II), zinco, estrôncio, cobalto(II), e ferro(II), e as hidroxilas por carbonatos, fluoretos e cloretos (CHEIKHI *et al.*, 2005). Dentre as variadas permutações possíveis na estrutura da HAp, a de maior significância é a de grupos aniônicos pelo íon carbonato (CO_3^{2-}) (RESENDE; NELE; SALIM, 2006).

A utilização da HAp na área ambiental está associada as características físico-químicas do material, visto que é um material estável, apresenta alta capacidade de sorção, e habilidade de realizar troca iônica. Além da incomum propriedade de possuir sítios ácidos, representados pelos cátions Ca^{2+} , e sítios básicos, pelos ânions PO_4^{3-} , em uma única célula da estrutura cristalina e todas essas características tem possibilitado sua aplicação com sucesso na catálise heterogênea, para vários sistemas de reação (CHAVEANGHONG *et al.*, 2018; MUSETTI *et al.*, 2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese de catalisadores à base de hidroxiapatita proveniente do osso bovino, ferro e molibdênio

Os materiais foram sintetizados à base de hidroxiapatita (HAp) proveniente do osso bovino (OB), sendo que este foi previamente higienizado, seco, moído e calcinado. A HAp foi impregnada com os sais de ferro(II) (Fe) e molibdênio(VI) (Mo), através do método de impregnação úmida, e nas diferentes concentrações de 10% m/m, 15% m/m e 20% m/m. Os materiais foram nomeados segundo a concentração e o metal utilizado na impregnação (Tabela 1).

Tabela 1. Nomenclatura, tipo, e teores de metais em cada material.

Nome do material	Metal	Teor
HAp/Fe(20%)	Fe	20%
HAp/FeMo(10%)	Fe e Mo	10%
HAp/FeMo(15%)	Fe e Mo	15%
HAp/FeMo(20%)	Fe e Mo	20%

Fonte: Autor próprio.

Inicialmente foi preparada uma solução bimetálica contendo ferro e molibdênio (1 mol de Fe:0,5 mol de Mo) a partir de sulfato de ferro(II) heptahidratado ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, marca VETEC) e o molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, marca VETEC). Em um béquer de 50 mL transferiram-se 25 mL de água destilada, 1,19 mL da solução bimetálica para o preparo do material HAp/FeMo(10%), 1,78 mL para HAp/FeMo(15%), e 2,38 mL para HAp/FeMo(20%). Após, a solução resultante foi gotejada em um béquer de 100 mL contendo uma mistura de 25 mL de água, e 1,8 g de osso bovino para síntese do composto HAp/FeMo(10%), 1,7 g para HAp/FeMo(15%), e 1,6 g para HAp/FeMo(20%) (Tabela 2), sob agitação constante. Em seguida o sistema foi aquecido a 200 °C até evaporar toda água. Posteriormente os sólidos formados foram calcinados a 350 °C por 3 horas, e por fim macerado (MAMBRINI *et al.*, 2013).

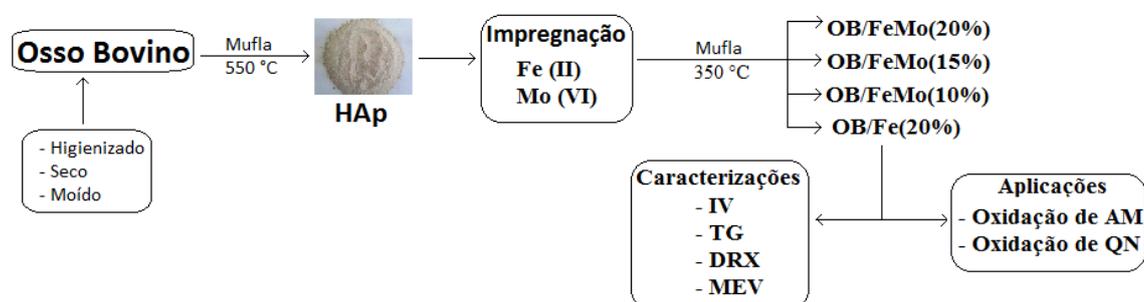
Tabela 2. Quantidades dos reagentes usados para a síntese dos materiais bimetálicos.

Material	Osso Bovino calcinado	Solução bimetálica (1 mol de Fe:0,5 mol de Mo)
HAp/FeMo(10%)	1,8 g	1,19 mL
HAp/FeMo(15%)	1,7 g	1,78 mL
HAp/FeMo(20%)	1,6 g	2,38 mL

Fonte: Autor próprio.

Já para o composto HAp/Fe(20%) foi preparada uma solução (1 mol de Fe) a partir de sulfato de ferro (II) heptahidratado ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, marca VETEC). Em um béquer de 50 mL transferiu-se 0,92 g do sal de Fe, e 25 mL de água, em que foi gotejada em outro béquer de 100 mL contendo uma mistura de 25 mL de água e 1,6 g de osso bovino sob agitação constante. Em seguida o sistema foi aquecido a 200 °C até evaporar toda água. Posteriormente o sólido formado foi calcinado a 350 °C por 3 horas, e por fim macerado. Todas as sínteses foram preparadas a fim de se obterem 2 g de cada composto (MAMBRINI *et al.*, 2013).

O material HAp/Fe(20%) foi sintetizado com o objetivo de avaliar a influência do molibdênio. O Mo tem sido considerado um aditivo eficaz para muitos catalisadores, uma vez que ao ser empregado com outros metais como o Fe, tem exibido um aumento significativo na atividade do catalisador, principalmente quando aplicado em reações de oxidação (GONÇALVES *et al.*, 2018).

Figura 14. Esquema da síntese e aplicações dos materiais.

3.2 Caracterização dos precursores e dos materiais sintetizados

Os materiais foram caracterizados por Espectroscopia na região do infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros IV foram obtidos em um aparelho IRPrestige – 21, Shimadzu com acessório FTIR, por transformada de Fourier. As análises foram realizadas no Departamento de Química, CEFET–MG, com o objetivo de determinar a composição dos compostos através dos grupos funcionais presentes na estrutura.

3.2.2 Termogravimetria

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no equipamento DTG60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra em torno de 10 mg, fluxo de ar sintético de 50 mL min⁻¹, submetidos ao aquecimento até 900 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As análises foram realizadas no Departamento de Química, CEFET–MG. Realizou-se esta técnica para verificar a composição da amostra através da perda/ganho de massa em função da temperatura.

3.2.3 Difração de Raios X

Os padrões de difração de raios X foram obtidos em um aparelho Shimadzu modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, automático com tubo de Cu, utilizando o método do pó. As análises foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. Foram feitas varreduras entre os ângulos $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com velocidade de 4° min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET–MG, para determinar os elementos presentes nos materiais através das fases formadas.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV foram obtidas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan. As análises também foram realizadas no Laboratório da Engenharia de Materiais no CEFET–MG, com intuito de verificar se houve a

impregnação dos metais sobre o suporte catalítico comparando a morfologia dos materiais sintetizados com o precursor.

3.3 Aplicação dos materiais sintetizados

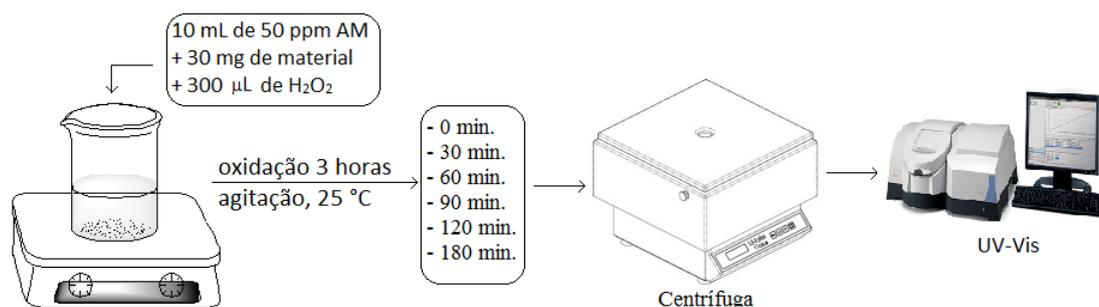
Os catalisadores precisam ser eficientes quando aplicados em meio aquoso ou oleoso, já que é possível encontrar poluentes nos dois meios. Dessa forma com o intuito de verificar a versatilidade dos materiais, eles foram aplicados em testes típicos de oxidação no meio aquoso para a remoção do corante têxtil e compostos nitrogenados do petróleo. O azul de metileno (AM) foi utilizado como molécula modelo de corantes e a quinolina (QN) como molécula modelo de compostos nitrogenados do petróleo. Já no meio oleoso avaliou-se a remoção também da quinolina em diferentes solventes, como ciclohexano e octano.

3.3.1 Testes em meio aquoso

3.3.1.1 Remoção do Azul de Metileno

Nos primeiros testes analisou a atividade dos materiais para a oxidação do AM. À temperatura ambiente, em um béquer de 50 mL adicionaram-se 30 mg do material, 10 mL de uma solução de 50 ppm de AM e deixou-se agitando por 30 minutos para que o efeito de adsorção fosse eliminado, já que foram realizados testes de adsorção prévios nos quais os materiais não apresentaram atividade. Após, foram adicionados 300 μL de H_2O_2 (NEON 35%) como agente oxidante. Foram retiradas alíquotas do sistema, nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos, centrifugou-se por 5 minutos, de acordo com a Figura 15 e efetuou-se a leitura em um espectrofotômetro na região do UV-Vis (Varian modelo Cary 50 Cont) no comprimento de onda de 665 nm (DINIZ *et al.*, 2018a).

Figura 15. Esquema dos testes de oxidação de AM.

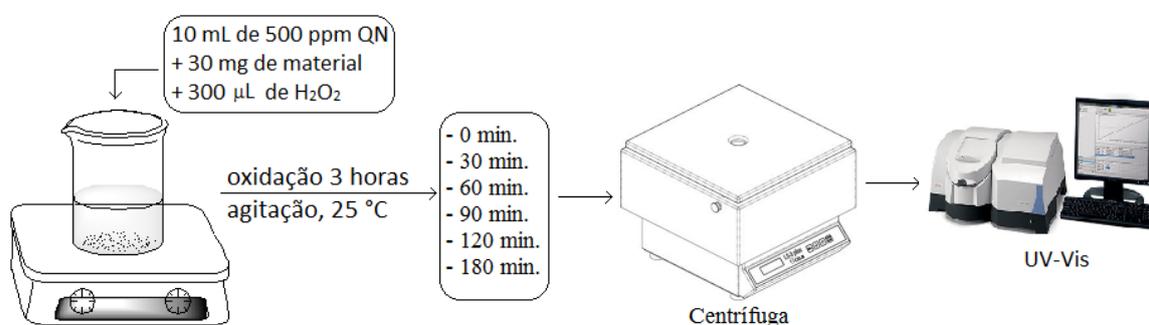


Fonte: Autor próprio.

3.3.1.2 Remoção da Quinolina

Os ensaios de oxidação foram feitos adicionando-se em um béquer de 50 mL, 30 mg do material, 10 mL de uma solução aquosa de 500 ppm de nitrogênio em QN, e deixou-se sob agitação por 30 minutos a fim de eliminar o efeito de adsorção, já que foram realizados testes de adsorção prévios nos quais os materiais não apresentaram atividade. Após, foram adicionados 300 μL de H_2O_2 . Foram retiradas alíquotas do sistema nos tempos 0, 30, 60, 90, 120, e 180 minutos, centrifugou-se por 5 minutos, e efetuou-se a leitura em um espectrofotômetro na região do UV-Vis no comprimento de onda de aproximadamente 310 nm (Figura 16) (DINIZ *et al.*, 2018b).

Figura 16. Esquema dos testes de oxidação da QN em água.



Fonte: Autor próprio.

3.3.1.3 Verificação da Estabilidade dos Catalisadores

Para avaliar a estabilidade dos catalisadores foram realizados testes de reuso na oxidação de azul de metileno e quinolina (QN).

Após as cinéticas de oxidação de azul de metileno e quinolina descritas anteriormente, o catalisador foi retirado da solução final e sem tratamento prévio foi adicionado a um novo sistema com uma nova solução (Azul de metileno 50 ppm ou quinolina 500 ppm de N) e após 30 minutos foram adicionados peróxido de hidrogênio. Esta mistura foi submetida a agitação magnética, e a partir do momento em que foi acrescido ao sistema o peróxido de hidrogênio iniciou-se a contagem de tempo. Após 180 minutos uma alíquota foi retirada para a medida da taxa de remoção. Realizou-se este procedimento por quatro vezes consecutivas, após eliminar efeito de adsorção.

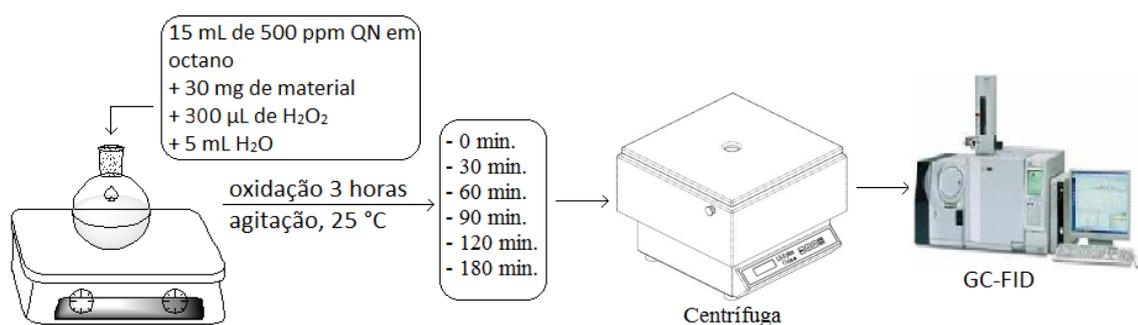
3.3.2 Testes em meio oleoso

Os experimentos de oxidação em meio oleoso também foram realizados por 3 horas, sob agitação constante (chapa IKA C-MAG HS7), à temperatura ambiente e acompanhados por Cromatografia Gasosa com detector FID (Agilent modelo 6890N Network GC System).

3.3.2.1 Remoção da Quinolina em Octano

Os testes de oxidação foram executados em um balão de fundo redondo de 50 mL, adicionando-se 30 mg do material, 15 mL da solução de 500 ppm de nitrogênio em QN em octano (Synth), sob agitação por 30 minutos a fim de eliminar o efeito de adsorção, já que foram realizados testes de adsorção prévios nos quais os materiais não apresentaram atividade. Após foram adicionados 300 μ L de H₂O₂ e 5 mL de água, de acordo com a Figura 17. Realizou-se cinética de oxidação retirando alíquotas nos tempos 0, 30, 60, 90, 120, e 180 minutos. As alíquotas foram lidas em equipamento de cromatografia gasosa com detector FID (MAMBRINI *et al.*, 2013). Após os testes, recolheram-se alíquotas das soluções que foram analisadas por espectrometria de massa com ionização por eletropulverização (ESI-MS). Foram realizados testes de reuso (4 ciclos), como descritos nos testes de estabilidade, para o melhor material.

Figura 17. Esquema dos testes de oxidação da QN em octano.

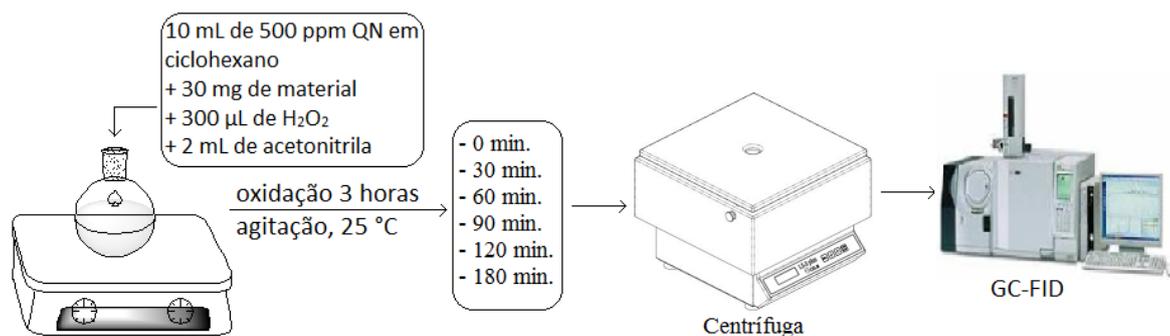


Fonte: Autor próprio.

3.3.2.2 Remoção da Quinolina em Ciclohexano

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram inseridos 10 mL da solução de 500 ppm de nitrogênio em QN em ciclohexano, 30 mg do catalisador, sob agitação por 30 minutos a fim de eliminar o efeito de adsorção, já que foram realizados testes de adsorção prévios nos quais os materiais não apresentaram atividade. Após, foram adicionados 300 μL de H_2O_2 , e 2 mL de acetonitrila (Dinâmica). A cinética de oxidação foi monitorada retirando alíquotas nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120, e 180 minutos e lidas no equipamento de cromatografia gasosa com detector FID (Figura 18) (MAMBRINI *et al.*, 2013). Foram realizados testes de reuso para o melhor material, com o objetivo de verificar a estabilidade dos catalisadores. Os testes foram realizados segundo a metodologia descrita anteriormente nos testes aquosos.

Figura 18. Esquema dos testes de oxidação da QN em ciclohexano.



Fonte: Autor próprio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos materiais à base de hidroxiapatita proveniente do osso bovino

Os catalisadores sintetizados neste trabalho são classificados como suportados, visto que são compostos pela hidroxiapatita proveniente do osso bovino utilizada como o suporte, e os metais ferro (Fe) e molibdênio (Mo), que são as fases ativas.

O osso foi previamente higienizado, seco, moído e calcinado a temperatura de 550 °C, para carbonizar a parte orgânica, eliminando-a, com obtenção da hidroxiapatita residual. Após, realizou-se o processo de impregnação e posterior calcinação para decomposição dos sais usados na síntese e depósito das espécies ativas em toda superfície do suporte.

4.2 Caracterização dos precursores e dos materiais sintetizados à base de hidroxiapatita proveniente do osso bovino

Os compostos sintetizados foram caracterizados através das técnicas de Espectroscopia na região do infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho

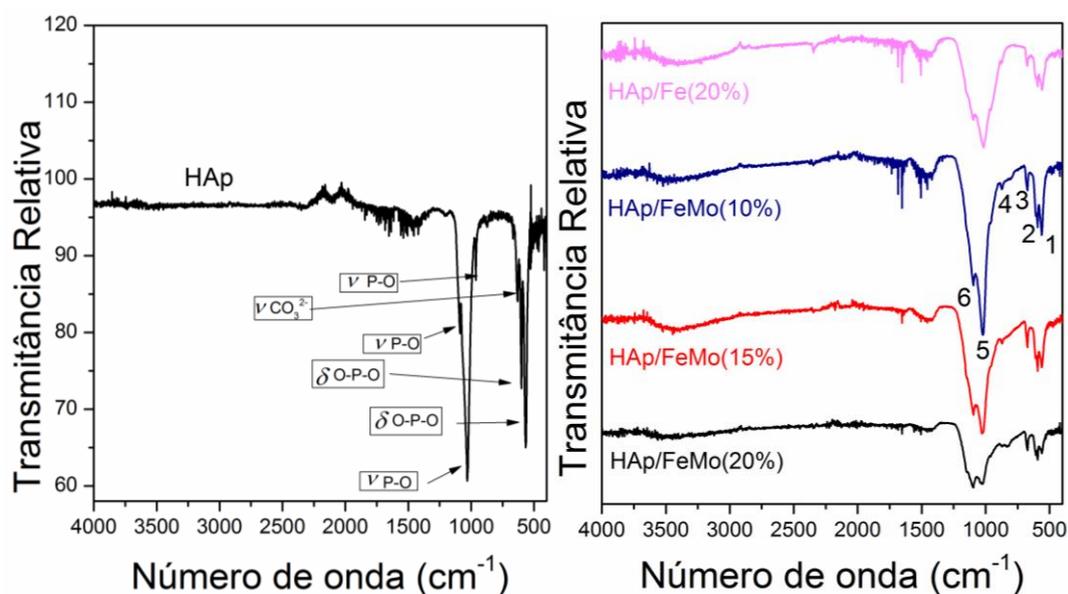
Esta técnica permite obter informações sobre a composição de um composto pela determinação dos grupos funcionais presentes na estrutura, pela incidência de radiação eletromagnética na faixa do infravermelho ($4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) na amostra. Dessa maneira a energia associada a estes comprimentos de onda é absorvida pela molécula, transformando em energia de rotação-vibração molecular. Como este fenômeno de absorção é altamente quantizado e dependente dos grupos químicos presentes na molécula é possível assim verificar sua estrutura (PAIVA *et al.*, 2016).

À vista disso os materiais sintetizados foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, e os resultados estão indicados na Figura 19. O espectro referente a HAp, apresenta bandas características do grupo fosfato (PO_4^{3-}) entre 555 cm^{-1} e 563 cm^{-1} ($\delta_{\text{assim. O-P-O}}$), 591 cm^{-1} e 600 cm^{-1} ($\delta_{\text{assim. O-P-O}}$). É possível observar também a banda entre 867 cm^{-1} e 873 cm^{-1} ($\nu_{\text{sim. P-O}}$), banda duplete em 1022 cm^{-1} e 1096 cm^{-1} ($\nu_{\text{assim. P-O}}$). Já a aparição da banda em 673 cm^{-1} ($\nu_{\text{CO}_3^{2-}}$), constata a presença

do íon carbonato (ŚLÓŠARCZYK; PASZKIEWICZ; PALUSZKIEWICZ, 2005; REN; LENG, 2011).

Nos espectros dos materiais que foram impregnados com os metais Fe e Mo, é possível perceber que as bandas enumeradas de 1 a 6 são bandas características da HAp que se mantiveram e são apresentadas na Tabela 4. Os espectros não apresentaram bandas dos óxidos de ferro e óxidos de molibdênio uma vez que o teor deles são baixos.

Figura 19. Espectros na região do Infravermelho para HAp, e para os materiais HAp/FeMo(20%), HAp/FeMo(15%), HAp/FeMo(10%) e HAp/Fe(20%).



Fonte: Autor próprio.

A Tabela 3 apresenta as bandas características presentes nos espectros na região do Infravermelho, para HAp e dos materiais sintetizados.

Tabela 3. Bandas características da HAp e dos materiais HAp/FeMo(20%), HAp/FeMo(15%), HAp/FeMo(10%), e HAp/Fe(20%).

Bandas	Número de ondas	Vibração
1	555 cm ⁻¹ e 563 cm ⁻¹	($\delta_{\text{assim. O-P-O}}$)
2	591 cm ⁻¹ e 600 cm ⁻¹	($\delta_{\text{assim. O-P-O}}$)
3	673 cm ⁻¹	(νCO_3^{2-})
4	867 cm ⁻¹ e 873 cm ⁻¹	($\nu_{\text{sim. P-O}}$)
5	1022 cm ⁻¹	($\nu_{\text{assim. P-O}}$)
6	1096 cm ⁻¹	($\nu_{\text{assim. P-O}}$)

Fonte: Autor próprio.

Pode-se observar que as bandas dos espectros do precursor e dos materiais sintetizados apresentaram similaridades, já que as bandas características da HAp se mantêm nos materiais, mostrando que não houve alteração na morfologia desses compostos.

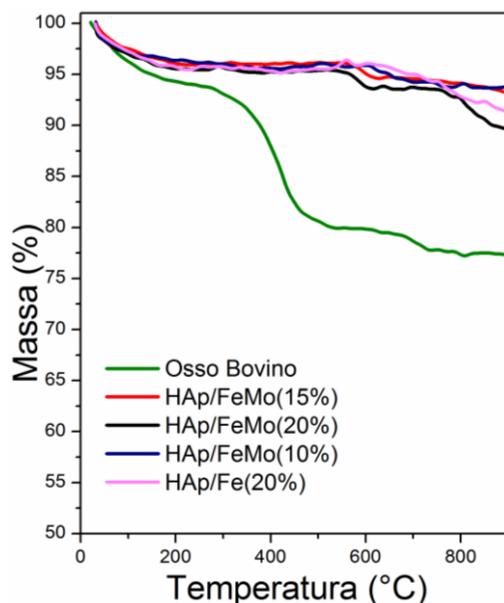
Não foi possível ainda observar bandas características de ferro e molibdênio, possivelmente porque esses íons estão muito dispersos na superfície do material e a quantidade desses íons é baixa nos materiais.

4.2.2 Termogravimetria

A análise termogravimétrica consiste uma técnica termoanalítica na qual a variação da massa da amostra (perda e/ou ganho) é medida em função da temperatura ou tempo, visto que é submetida a uma programação de temperatura controlada (SANTOS, 2013).

Dessa maneira realizou-se a análise termogravimétrica nos compostos adquiridos em atmosfera de ar sintético, obtendo os seguintes espectros da Figura 20.

Figura 20. Curvas TG obtida em ar para a OB, e para os materiais HAp/FeMo(20%), HAp/FeMo(15%), HAp/FeMo(10%) e HAp/Fe(20%).



Fonte: Autor próprio.

Na curva TG do osso bovino não calcinado são identificadas três principais regiões de oxidação, sendo que a primeira região (perda de massa de 5%) apresenta uma $T_{m\acute{a}x}$ em 150 °C, possivelmente referente a saída de água adsorvida no material. A segunda perda (aproximadamente 13%) em $T_{m\acute{a}x}$ em 363 °C provavelmente está relacionada com a oxidação de matéria orgânica contida no osso bovino, relativo a colágeno e proteína. Já a terceira perda de 1,76% em $T_{m\acute{a}x}$ de 745 °C está associada à decomposição térmica do carbonato da hidroxiapatita em óxido de cálcio e dióxido de carbono. E o resíduo é referente ao fosfato de cálcio formado (GALIA *et al.*, 2011; XIE; ZHAO, 2014).

Nas curvas TG obtidas para os materiais é possível observar somente a perda de massa de 5% a uma $T_{m\acute{a}x}$ de 150 °C referente à água adsorvida nos materiais. O resíduo fosfato de cálcio é menor em relação ao osso, devido a formação de óxidos dos metais, após a calcinação. A perda de matéria orgânica não aparece nas curvas, como é esperado, já que na calcinação do OB para obter a HAp ocorreu a degradação da matéria orgânica. Após a impregnação dos metais e calcinação novamente dos materiais, formou-se fases mais oxidadas de ferro e molibdênio, portanto como a análise foi realizada em ar, não era esperado perceber alteração.

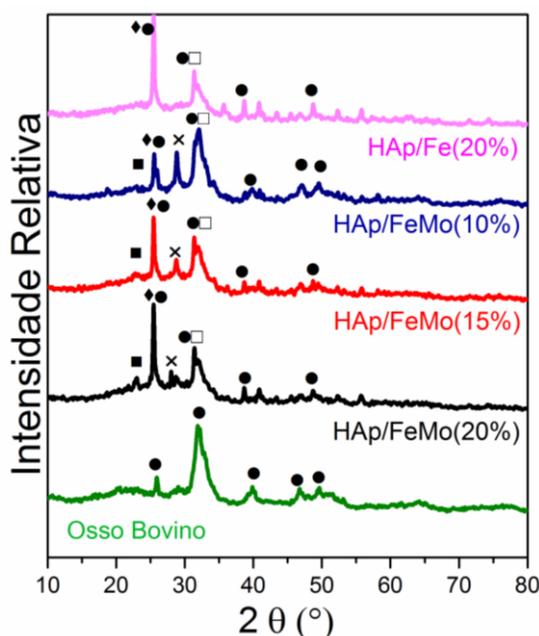
4.2.3 Difração de Raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda menor que 1 Å. Já a técnica de difração de raio consiste basicamente em uma relação de fases de duas ou mais ondas, isto é, um fenômeno de espalhamento. Dessa maneira quando os raios X incidem em certos planos cristalográficos, ocorre uma interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos no cristal, fornecendo assim informações sobre a estrutura do material sem destruí-lo (PEREIRA, 2016).

Os materiais obtidos foram analisados por difração de raios X de pó pelo método padrão (Figura 21).

Figura 21. Padrão de difração de raios x para o OB e para os sintetizados.

Legenda: (■) = $\text{Mo}(\text{PO}_4)_2$, (●) = HAp, (◆) = FePO_4 , (x) = Fe_3PO_7 , (□) = $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$.



Fonte: Autor próprio.

Através dos padrões de difração é possível observar que o OB apresenta picos característicos de HAp em $2\theta = 25,9^\circ$; $2\theta = 31,8^\circ$; $2\theta = 40,0^\circ$; $2\theta = 46,8^\circ$ e $2\theta = 49,6^\circ$ (JCPDS 01-1008).

Já nos padrões de difração para os materiais, os picos típicos da HAp (●) usada como suporte se mantém e apresenta picos de fases que contém os metais utilizados na síntese, como é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Picos apresentados nos padrões de difrações de raios x dos materiais sintetizados.

Materiais sintetizados	2θ	Pico característico
HAp/FeMo(20%)	22,9°	Mo(PO ₄) ₂
	25,5°	HAp e FePO ₄
	28,0°	Fe ₃ PO ₇
	31,3°	HAp e Ca ₄ Fe ₉ O ₁₇
	39,4°	HAp
	48,7°	HAp
HAp/FeMo(15%)	22,9°	Mo(PO ₄) ₂
	25,5°	HAp e FePO ₄
	28,7°	Fe ₃ PO ₇
	31,3°	HAp e Ca ₄ Fe ₉ O ₁₇
	38,8°	HAp
	48,6°	HAp
HAp/FeMo(10%)	22,8°	Mo(PO ₄) ₂
	25,5°	HAp e FePO ₄
	28,8°	Fe ₃ PO ₇
	32,0°	HAp e Ca ₄ Fe ₉ O ₁₇
	39,8°	HAp
	47,0°	HAp
	49,9°	HAp
HAp/Fe(20%)	25,5°	HAp e FePO ₄
	31,3°	HAp e Ca ₄ Fe ₉ O ₁₇
	38,6°	HAp
	48,5°	HAp

Fonte: Autor próprio.

Verificou-se que os materiais dopados com molibdênio (Mo) apresentaram o pico de difração da fase Mo(PO₄)₂ (■), observado em $2\theta = 22,9^\circ$, sendo que, quanto maior a concentração do metal mais intenso tornou-se o pico característico.

Foi possível identificar também o pico de difração em $2\theta = 25,5^\circ$, característico da Hap (●) e da fase FePO_4 (◆) (JCPDS 15-0655), o pico ficou mais intenso à medida que aumentou a concentração de ferro, e mostrou-se maior no material que não contém molibdênio.

Observou-se que os materiais que possuem molibdênio em sua fórmula apresentaram o pico de difração ($2\theta = 28,0^\circ$) da fase Fe_3PO_7 (×) (JCPDS 37-0061), mistura do óxido de ferro Fe_2O_3 com o sal FePO_4 . Observa-se que o pico aumenta de intensidade à medida que diminuiu a concentração dos metais impregnados. O que indica que o aumento do teor de Fe:Mo nos materiais favorece a formação de fosfato de ferro em relação a óxido de ferro (III).

Os difratogramas de todos os materiais sintetizados apresentaram o pico em $2\theta = 31,3^\circ$ aproximadamente, característico da HAp (●) (JCPDS 01-1008), e da fase $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$ (□). Os padrões de DRX foram encontrados no pelo programa *search-match*, sendo que alguns picos são relatados na literatura (PEREIRA, 2016).

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

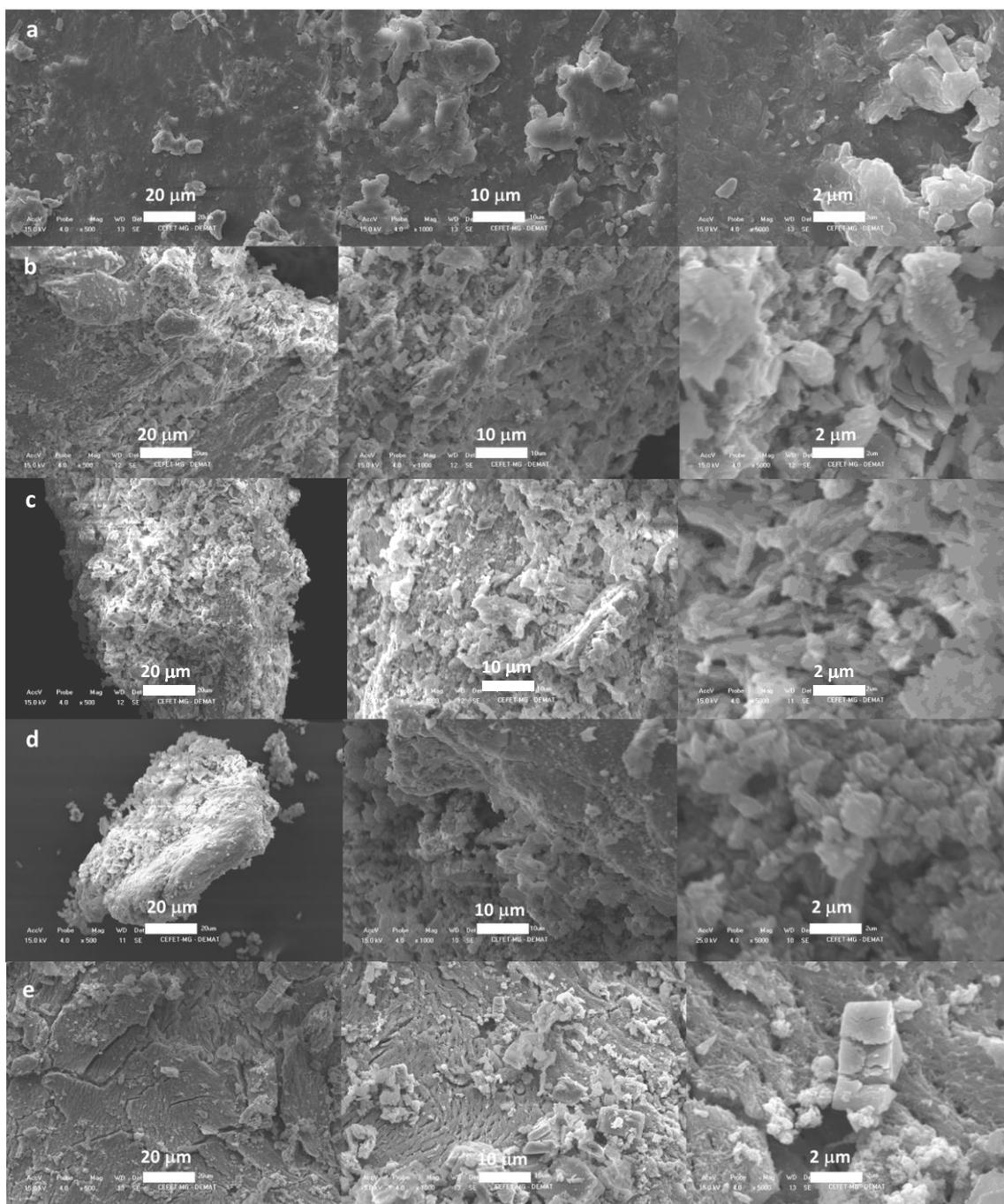
O funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste basicamente em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os materiais estão indicadas na Figura 23. Nas imagens obtidas, pode-se observar a morfologia do OB e dos materiais sintetizados.

O OB apresentou (Figura 22(a)) morfologia mais distinta dos demais materiais com superfície mais lisa, partículas pequenas de forma irregular, e apresenta escamações acentuadas.

Nas imagens, os materiais sintetizados apresentaram de maneira geral, morfologia em camadas com defeitos. Imagens do material HAp/FeMo(10%) (Figura 22(b)) mostram sobreposições de pequenas partículas com cerca de 3,5 μm de largura. Imagens do material HAp/FeMo(15%) (Figura 22(c)) mostra grãos maiores com cerca de 3,5 μm de largura, superfície e forma irregulares com contornos bem definidos. Já imagens do HAp/FeMo(20%) (Figura 22(d)) mostrou formação de alguns grãos grandes com cerca de 2 μm de largura, porém é predominante a presença de grãos pequenos, de forma e superfície irregulares com contornos bem definidos. Por fim, o material HAp/Fe(20%) (Figura 22(e)) mostrou superfície irregulares, sobreposição de partículas pequenas, algumas de forma quadrada e poucas partículas menores com cerca de 4 μm de comprimento.

Figura 22. Imagens de MEV dos materiais a) OB; b) HAp/FeMo10% c) HAp/FeMo15% d) HAp/FeMo20% e) HAp/Fe20%- nas aproximações de 500, 1000, 5000.



Fonte: Autor próprio.

Através das caracterizações realizadas foi possível concluir que os materiais foram sintetizados com sucesso, visto que apresentaram evidências da HAp mostrando que ela se manteve na estrutura dos materiais. Exibiram também características das fases ativas, os metais impregnados ferro e molibdênio.

4.3 Aplicação dos materiais sintetizados

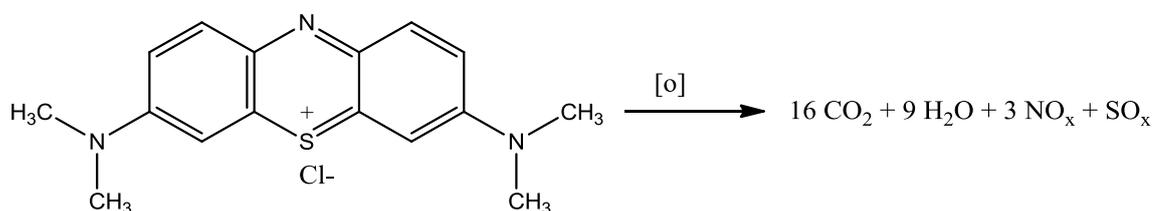
Os catalisadores caracterizados se mostraram estruturalmente similar a hidroxiapatita, o suporte utilizado na síntese, e apresentaram evidências dos metais impregnados Fe e Mo em forma de óxidos e fosfatos. Dessa maneira os materiais foram testados em reações de oxidação do tipo POA's, para remoção de poluentes tanto de meio aquoso quanto oleoso.

4.3.1 Testes em meio aquoso

4.3.1.1 Remoção do Azul de Metileno

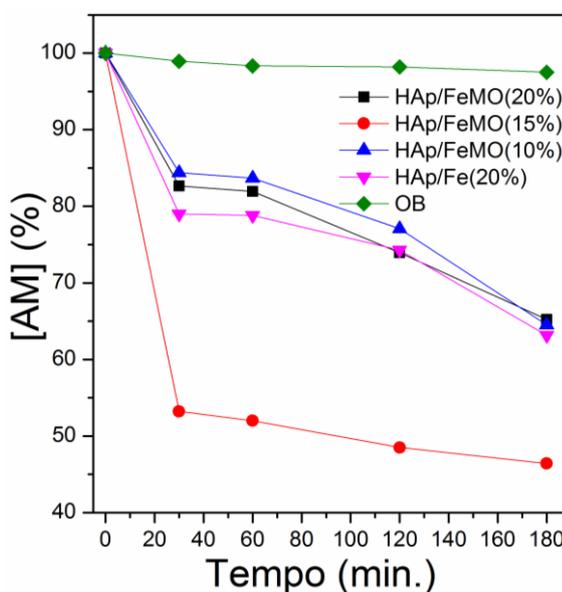
Os catalisadores foram empregados em reações de oxidação do AM utilizando o H_2O_2 como agente oxidante. Objetivava-se reações do tipo Fenton que se fundamentam na atuação dos cátions metálicos como catalisadores para produção de radicais livres altamente oxidantes, principalmente o radical hidroxil ($\cdot OH$), formando produtos como CO_2 , H_2O , SO_x e NO_x , como pode ser observado na Figura 23 (CARVALHO, 2016).

Figura 23. Oxidação do AM na presença do radical hidroxil.



A Figura 24 mostra a cinética de oxidação de AM na presença dos materiais e do H_2O_2 .

Figura 24. Cinética de oxidação de AM (50 ppm) na presença dos materiais sintetizados (30 mg), 300 μ L de H_2O_2 , agitação constante, à temperatura ambiente.

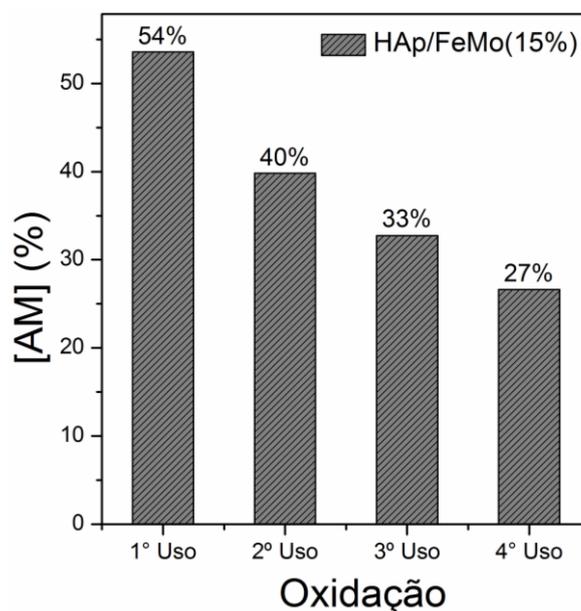


Fonte: Arquivo próprio.

Observa-se pelo gráfico que o OB não apresentou atividade para a oxidação de AM, como era de esperar, uma vez que não apresenta fases ativas para reações do tipo Fenton. A cinética de oxidação do AM revelou que dentre os materiais sintetizados, o que se mostrou mais ativo foi HAp/FeMo(15%) com remoção de 54% da cor da solução, os materiais HAp/FeMo(20%), HAp/FeMo(10%) e HAp/Fe(20%), removeram aproximadamente 35% da cor da solução e basicamente apresentaram a mesma atividade. Foi possível observar que o teste com o HAp/FeMo(15%) apresentou maior remoção de cor, e como o efeito de adsorção foi removido, sugere-se que a remoção ocorreu por oxidação.

Espera-se que com o aumento da quantidade de centros ativos, maior a atividade do material, portanto era esperado que o material HAp/FeMo(20%) tivesse o melhor resultado e não o material a 15% de Fe:Mo. Provavelmente essa menor atividade do material de 20% deve-se a uma menor dispersão das fases ativas na superfície da HAp. Os testes de estabilidade dos materiais foi realizado com o HAp/FeMo(15%) uma vez que apresentou maior atividade (Figura 25).

Figura 25. Testes de estabilidade para o material HAp/FeMo(15%) (30 mg) na oxidação de AM (50 ppm), 300 μ L de H₂O₂, agitação constante, à temperatura ambiente, durante quatro usos.



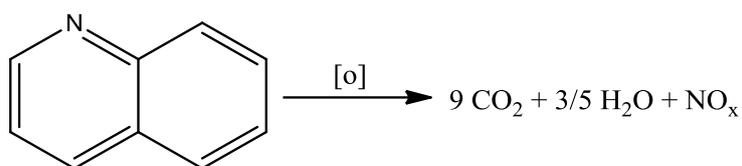
Fonte: Autor próprio.

Observando o gráfico é possível verificar que após o primeiro uso (remoção de 54%) no segundo, terceiro e quarto uso a remoção caiu sucessivamente para 40%, 33% e 27%, respectivamente. Percebe-se que a atividade do material reduziu, isso pode ter ocorrido devido à perda de material durante o processo, através de lavagens e transferências, além da lixiviação dos metais reduzindo a fase ativa do catalisador. Testes de lixiviação ainda serão realizados.

4.3.1.2 Remoção da Quinolina

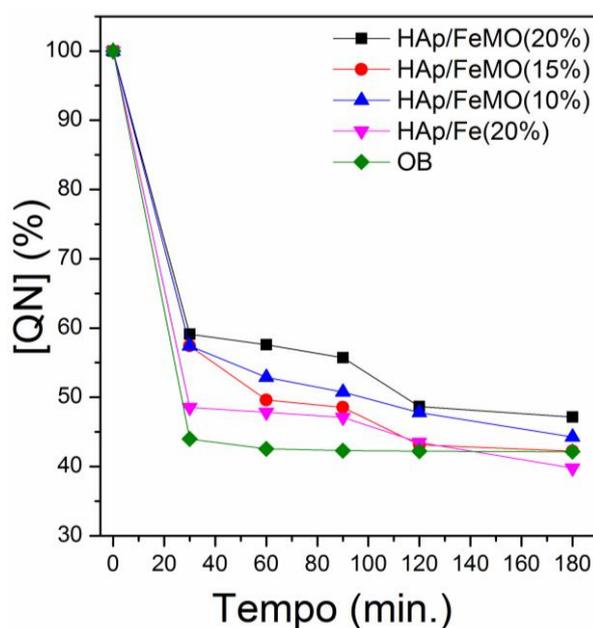
Realizou-se também reações de oxidação do contaminante nitrogenado quinolina, em que também se caracterizam em reações do tipo Fenton, uma vez que foi empregado o H₂O₂ como agente oxidante e íons metálicos que atuam como catalisadores. Provavelmente há formação de radicais livres altamente oxidantes, especialmente o radical hidroxil (\cdot OH). Os possíveis produtos dessa reação são mostrados na Figura 26 (CARVALHO, 2016).

Figura 26. Oxidação da QN na presença do radical hidroxil.



A Figura 27 mostra a cinética de oxidação de QN em meio aquoso. Observa-se a remoção de 53%, 58%, 56% e 60% para os materiais HAp/FeMo(20%), HAp/FeMo(15%), HAp/FeMo(10%) e HAp/Fe(20%), respectivamente. Pode-se concluir que os materiais apresentaram atividade catalítica similares uma vez que a remoção de QN foi bastante próxima.

Figura 27. Cinética de oxidação dos materiais sintetizados, com 10 mL de solução de 500 ppm de nitrogênio em QN em água, 30 mg de material, 300 μL de H_2O_2 , agitação constante, à temperatura ambiente.



Fonte: Autor próprio.

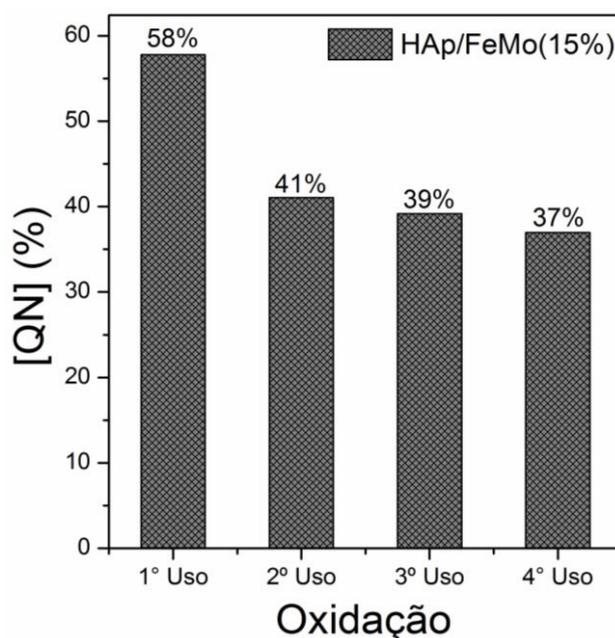
O OB também apresentou uma elevada taxa de remoção, e como o material não apresenta fases ativas infere-se que a remoção da quinolina deve ter ocorrido por adsorção. Mesmo o efeito de adsorção sendo eliminado acredita-se que a cinética de adsorção pode ter sido lenta e o processo de adsorção continuado. Com o intuito de avaliar

se a remoção de QN na presença dos materiais sintetizados ocorreu por adsorção, análises de ESI-MS também serão realizadas.

Uma vez que a atividade dos materiais foi bastante similar realizou-se os testes de estabilidade dos materiais (Figura 28), com HAp/FeMo(15%) para manter uma padronização no trabalho, já que o reuso de AM em água foi feito com esse material.

A porcentagem de remoção do HAp/FeMo(15%) no primeiro ciclo foi 58%, no segundo, terceiro e quarto ciclo foram, 41%, 39% e 37%, respectivamente. Percebe-se que a atividade do material reduziu, isso pode ter ocorrido devido à perda de material durante o processo, através lavagens e transferências, e mediante a lixiviação dos metais reduzindo a fase ativa do catalisador.

Figura 28. Reusos do material HAp/FeMo(15%) na oxidação de 10 mL de solução de 500 ppm de nitrogênio em QN em água, 30 mg de material, 300 μ L de H₂O₂, agitação constante, à temperatura ambiente.



Fonte: Autor próprio.

4.3.2 Testes em meio oleoso

A boa atuação dos catalisadores em meio oleoso é imprescindível, já que a gasolina e o diesel são compostos pouco polares, e contém substâncias nocivas, que causam a poluição atmosférica.

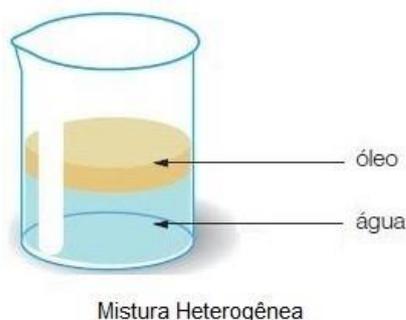
4.3.2.1 Remoção da Quinolina em Octano

Os materiais sintetizados também foram submetidos a reações de oxidação da QN em octano, utilizando o H_2O_2 como agente oxidante. Assim é provável que tenha ocorrido reações radicalares em que há a formação de radicais livres altamente oxidantes, sobretudo o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) e correspondem em reações do tipo Fenton (CARVALHO, 2016).

Em razão dos materiais sintetizados possuírem características hidrofílicas e a quinolina estar solubilizada em um solvente orgânico, adicionou-se água para facilitar a interação do material com o peróxido de hidrogênio e promover a migração do poluente e dos produtos oxidados para a fase polar do sistema, assim facilita-se a interação dos radicais com a QN, promovendo uma maior oxidação (CAERO, 2006).

Realizou-se também um teste de extração da QN na ausência de catalisador, isto é, um *branco* da reação, para quantificar a taxa de migração do poluente para o meio aquoso. A fase apolar foi lida no GC-FID e a fase polar por ESI-MS, (Figura 29) sistema bifásico.

Figura 29: Sistema bifásico, água e óleo.

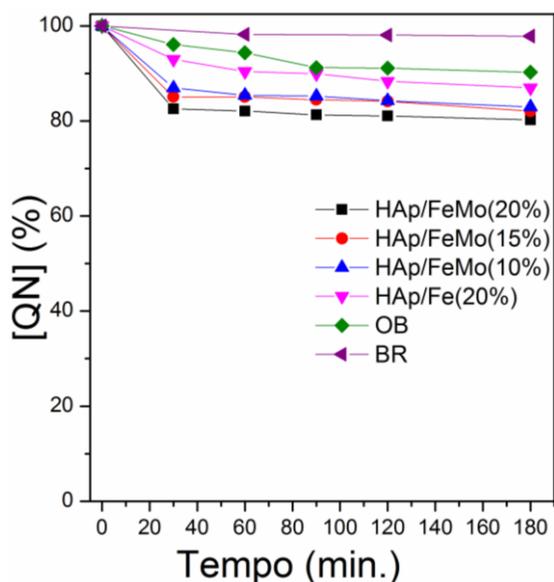


Fonte: (SOUZA, 2019).

Mediante a cinética de oxidação da QN (Figura 30) pode-se observar que o composto HAp/FeMo(20%) obteve melhor resultado, oxidando 20% da solução de 500 ppm de QN em octano. Os outros catalisadores HAp/FeMo(15%), HAp/FeMo(10%) e HAp/Fe(20%), removeram respectivamente 18%, 17% e 13%. Pode-se concluir mais uma vez que a atividade dos materiais é bastante similar. Observa-se ainda que a atividade dos materiais em octano foi inferior a atividade em água. Assim como na reação de oxidação

da QN em água, o OB apresenta uma taxa de remoção superior ao branco, mais uma vez indicando uma possível adsorção.

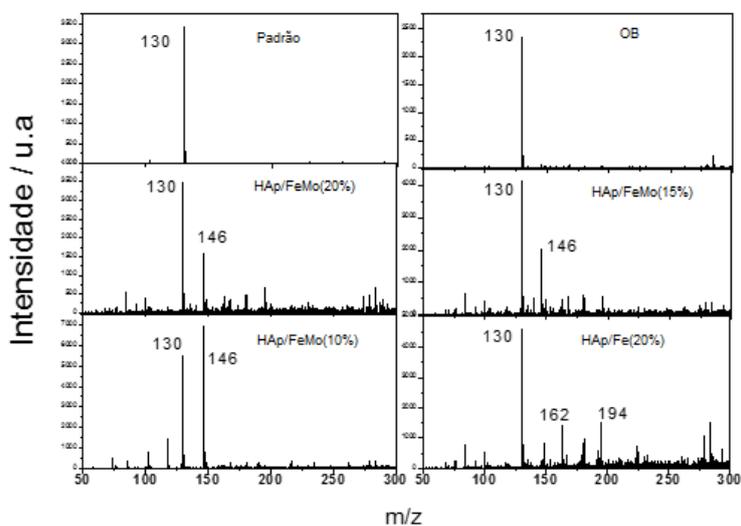
Figura 30. Cinética de oxidação dos materiais sintetizados, com 15 mL da solução de 500 ppm de nitrogênio em QN em octano, 30 mg do material, 300 μ L de H_2O_2 , 5 mL de água, agitação constante, à temperatura ambiente.



Fonte: Autor próprio.

Após os testes, recolheu-se uma alíquota das soluções que foram analisadas por espectrometria de massa com ionização por eletropulverização (ESI-MS). A Figura 31 apresenta os resultados obtidos.

Figura 31. Espectros de massas por ESI-MS após os testes cinéticos de QN em octano.

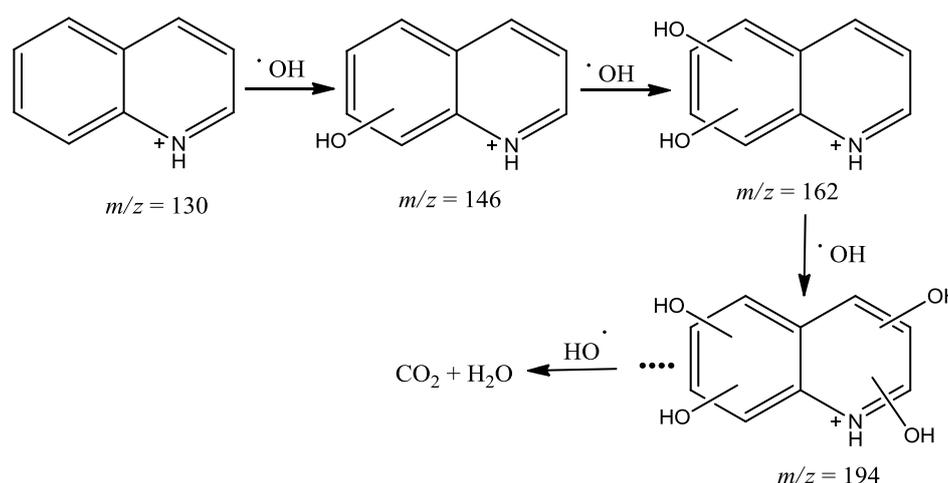


Fonte: Autor próprio.

Com base nos espectros de massas mostrado na Figura 31, pode-se verificar que o pico de $m/z = 130$ é correspondente a molécula de QN protonada, é possível observar que após a reação realizada, o espectro de massas do OB apresentou o mesmo pico indicando que não houve formação de intermediários oxidados, sugerindo mais uma vez que a remoção de QN ocorre por adsorção na presença do OB. Nos espectros dos materiais com Fe e Mo observa-se além do pico $m/z = 130$ que corresponde a molécula de QN protonada, o pico de $m/z = 146$ referente a QN hidroxilada (QN-OH). O espectro do material HAp/Fe(20%) apresentou somente o pico de $m/z = 130$ que refere-se a molécula de QN protonada e pico em 162 e 194 m/z de estruturas mais oxidadas, $m/z = 162$ é correspondente a QN duplamente hidroxilada e $m/z = 194$ é correspondente a QN quatro vezes hidroxilada. Em geral a massa de maior abundância apresentada nos espectros dos materiais é referente ao pico de $m/z = 130$ que corresponde a molécula de QN protonada, como esperado uma vez que a remoção deste poluente foi de 20% em média.

Os produtos de oxidação mostram que a QN foi hidroxilada sugerindo que a reação ocorreu por mecanismo radicalar (MARTINS *et al.*, 2017). A Figura 32 mostra uma proposta para a formação do possível intermediário da reação de oxidação da quinolina.

Figura 32. Mecanismo proposto para degradação da QN.

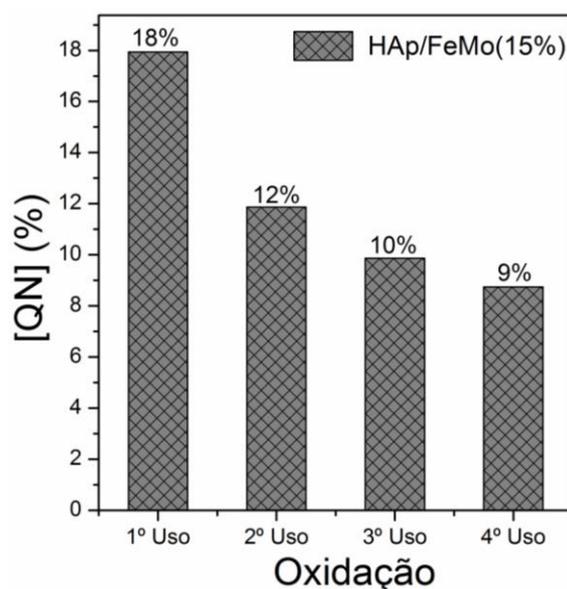


Fonte: (MARTINS *et al.*, 2017).

O teste de estabilidade (Figura 33) foi feito com o material HAp/FeMo(15%), para manter uma padronização no trabalho, uma vez que o reuso de AM e QN em água foram feitos com esse material. É possível observar que a porcentagem de remoção do

HAp/FeMo(15%) no primeiro ciclo foi 18%, no segundo, terceiro e quarto ciclo foram 12%, 10% e 9%, respectivamente. Percebe-se que a atividade do material foi reduzido e, isso pode ter ocorrido devido à perda de material durante o processo, através lavagens e transferências, e mediante a lixiviação dos metais reduzindo a fase ativa do catalisador.

Figura 33. Reusos do material HAp/FeMo(15%) (30 mg) na oxidação de QN (500 ppm de N), 300 μ L de H₂O₂, 5 mL de água, agitação constante, à temperatura ambiente.



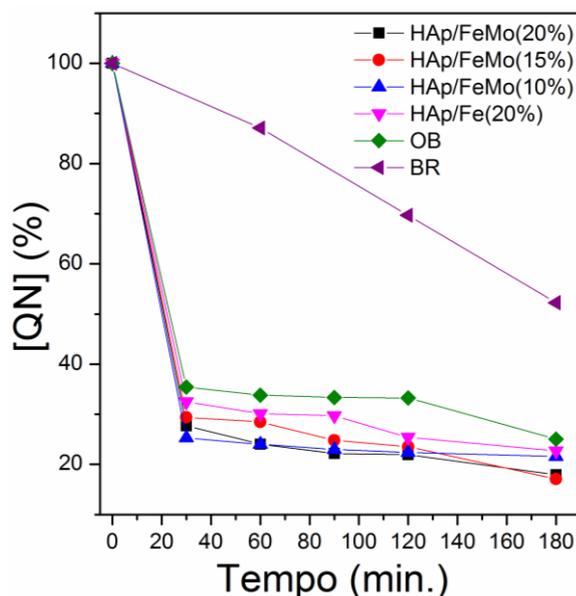
Fonte: Autor próprio.

4.3.2.2 Remoção da Quinolina em Ciclohexano

A fim de avaliar se a atividade dos materiais é modificada em outros solventes os catalisadores também foram empregados em reações de oxidação da quinolina em ciclohexano.

Os resultados da cinética de oxidação da QN (Figura 34) mostraram que o composto HAp/FeMo(15%) apresentou maior atividade removendo 83% da solução de 500 ppm de QN em ciclohexano. Já os outros materiais HAp/FeMo(20%), HAp/FeMo(10%) e HAp/Fe(20%), oxidaram respectivamente 82%, 78% e 77%.

Figura 34. Cinética de oxidação de QN (500 ppm de N) na presença dos materiais sintetizados (30 mg), 300 μ L de H_2O_2 , 2 mL de acetonitrila, agitação constante, à temperatura ambiente.



Fonte: Autor próprio.

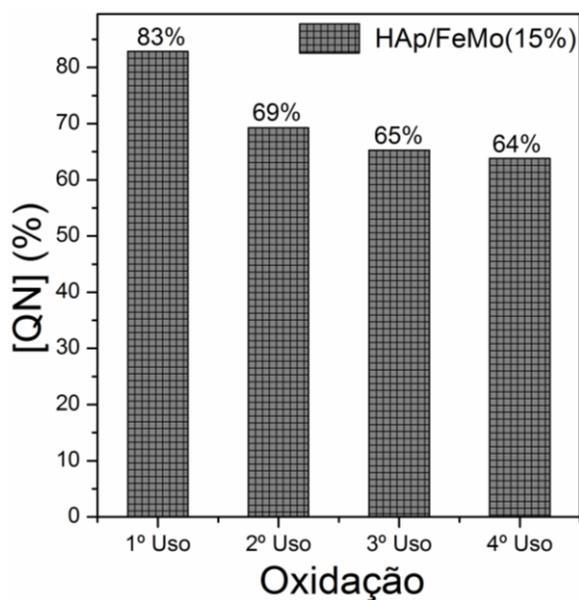
Os materiais HAp/FeMo(20%), HAp/FeMo(15%), HAp/FeMo(10%) e HAp/Fe(20%) oxidaram respectivamente, 82%, 83%, 78% e 77%. Pode-se observar que todos os materiais apresentaram atividades aproximadas como nos demais testes, uma vez que as porcentagens de remoção ficaram bem parecidas, com uma diferença de aproximadamente 2%, ou seja, pode-se afirmar que a atividade dos materiais é a mesma para remoção de QN em ciclohexano. Como nas demais reações de QN em água, o OB apresenta uma taxa de remoção superior ao branco, mais uma vez indicando uma possível adsorção.

Alíquotas foram separadas para análises de ESI-MS para identificação de produtos oxidados.

Os testes de estabilidade foram realizados (Figura 35), com HAp/FeMo(15%), para manter uma padronização no trabalho, já que o reuso de AM, QN em água e em octano foram feitos com esse material. É possível observar que porcentagem de remoção do HAp/FeMo(15%) no primeiro ciclo foi 83%, no segundo, terceiro e quarto ciclo foram 69%, 65% e 64% respectivamente. Percebe-se que a atividade do material reduziu, isso

pode ter ocorrido devido à perda de material durante o processo, através de lavagens e transferências, e mediante a lixiviação dos metais reduzindo a fase ativa do material.

Figura 35. Reusos do material HAp/FeMo(15%) (30 mg) na oxidação de QN (500 ppm de N), 300 μ L de H₂O₂, 2 mL de acetonitrila, agitação constante, à temperatura ambiente.



Fonte: Autor próprio.

Através das caracterizações realizadas para os materiais sintetizados, pode-se confirmar que ocorreu a impregnação dos metais Fe e Mo sobre a Hap, o suporte catalítico. E por meio das aplicações realizadas verificou-se que os materiais apresentaram atividade em meio aquoso para remoção corante têxtil, azul de metileno, e em meio oleoso para remoção da quinolina o contaminante do petróleo.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi utilizado osso bovino para a obtenção da hidroxiapatita e sua posterior aplicação como suporte na síntese de catalisadores, tendo como fase ativa os metais Fe(II) e Mo(VI). Os materiais de diferentes concentrações nomeados como HAp/FeMo(20%), HAp/FeMo(15%), HAp/FeMo(10%) e HAp/Fe(20%) foram caracterizados por IV, TG, DRX e MEV que possibilitaram confirmar a eficiência da impregnação dos materiais. Com os espectros na região do IV foi possível perceber a presença da hidroxiapatita na estrutura dos materiais. Os padrões de difração apresentaram picos de fases como $(\text{Mo}(\text{PO}_4)_2)$, HAp, FePO_4 , Fe_3PO_7 , $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$ confirmando a presença de metais nos materiais. Através das imagens de MEV observaram-se mudanças na superfície dos materiais sintetizados quando comparados ao percussor, decorrentes da impregnação.

Aplicados em reações do tipo Fenton no meio aquoso, nos testes com AM os materiais sintetizados apresentaram remoção de até 54% para o HAp/FeMo(15%). Já nas reações com QN apresentaram atividade semelhante em média de 60%.

Nas reações do tipo Fenton no meio oleoso a atividade dos materiais foi avaliada em diferentes solventes. Na oxidação da QN em octano a remoção máxima foi de 20% na presença do material HAp/FeMo(20%), através do ESI-MS pode-se confirmar que ocorreu a oxidação da molécula de QN na presença dos materiais, além de o OB mesmo após a eliminação do efeito de adsorção continua adsorvendo por mais 3 horas, indicando uma cinética lenta de adsorção.

Quando submetidos em testes de oxidação utilizando o solvente ciclohexano, o composto HAp/FeMo(15%) apresentou maior atividade oxidando 82,9% da QN, por meio do ESI-MS pretende-se identificar produtos oxidados.

O osso bovino apresentou atividade para remoção da quinolina tanto no meio aquoso, quanto no meio oleoso. Como as reações realizadas são *Fenton-like*, e pelo fato do OB não apresentar sítios ativos que realizam essas reações, infere-se que a remoção foi realizada por adsorção. Mesmo que o efeito da adsorção foi eliminado, acredita-se que é um processo lento e foi continuado após a adição do agente oxidante.

Dessa maneira pode-se concluir que os novos materiais apresentaram boa eficiência na remoção do corante têxtil e do poluente do petróleo, mostrando ser uma

alternativa viável, de baixo custo além de contribuir para um desenvolvimento sustentável.

Como perspectivas futuras, serão realizados testes de lixiviação dos materiais, para comprovar se a perda de atividade dos catalisadores apresentadas nos reusos é por perda de material. Serão realizados ESI-MS das alíquotas finais após as reações de oxidação dos materiais em meio aquoso, e no meio oleoso da reação de QN em ciclohexano e dessa maneira comprovar a remoção dos poluentes por oxidação.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMETA, Rakshit *et al.* Chapter 3 - Fenton and Photo-Fenton Processes. **Advanced Oxidation Processes For Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology**, p.49-87, jan. 2018.
- ANDRADE, Paula Bm. **Química Nova Interativa: Sociedade Brasileira de Química**. 2013. Disponível em: <<http://qnint.sbq.org.br>>. Acesso em: 14 jun. 2019.
- ANSHASSI, Malak; J.LAUX, Steven; G.TOWNSEND, Timothy. Approaches to integrate sustainable materials management into waste management planning and policy. **Resources, Conservation And Recycling**, v. 148, p.55-66, set. 2019.
- ARAÚJO, Ana Paula et al. **Síntese e Caracterização da Zeólita Y**. In: CONGRESSO NORTE-NORDETE DE QUÍMICA, 3., 2009, São Luís. Campina Grande: Ufcg, 2009. p. 1 - 3.
- ARUNKARTHICK; ROY, Banasri; CHATTOPADHYAY, Pradipta. A review on the application of chemical surfactant and surfactant foam for remediation of petroleum oil contaminated soil. **Journal Of Environmental Management**, v. 243, p.187-205, ago. 2019.
- ASGHAR, Anam; RAMAN, Abdul Azizabdul; DAUD, Wan Mohd Ashriwan. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal Of Cleaner Production**, v. 87, p.826-838, jan. 2015.
- AUDINO, Francesca *et al.* Systematic optimization approach for the efficient management of the photo-Fenton treatment process. **Science Of The Total Environment**, v. 646, p.902-913, jan. 2019.
- BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p.557-572, mar. 2014.
- BASHEERHASAN, Diya'uddeen; AZIZ, A.r.abdul; WANDAUD, Wan Mohd Ashri. Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. **Chemical Engineering Research And Design**, v. 90, n. 2, p.298-307, fev. 2012.
- BERGAMIN, M. F. et al. Análise voltamétrica do corante têxtil do tipo antraquinona empregando eletrodos de carbono impresso. **Eclética Química**, São Paulo, v. 2, n. 30, p.53-59, abr. 2005.
- BERNARDO-GUSMÃO, Katia; PERGHERB, Sibeles B. C.; SANTOS, Eduardo N. dos. UM PANORAMA DA CATÁLISE NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 40 ANOS. **Química Nova**, v. 40, n. 6, p.650-655, 24 maio 2017.
- BONAN, R. F. *et al.* Methods of microstructural strengthening of hydroxyapatite. **Cerâmica**, São Paulo, v. 60, n. 335, p.402-410, set. 2014.
- BOUCENNA, Amira *et al.* Degradation of Nystatin in aqueous medium by coupling UV-C irradiation, H₂O₂ photolysis, and photo-Fenton

processes. **Environmental Science And Pollution Research**, p.1-13, jun. 2019.

BRITO, Núbia Natália de; SILVA, Victor Borges Marinho. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, Goiás, v. 1, n. 3, p.36-47, 20 abr. 2012.

CAERO, Luis Cedeño et al. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. **Catalysis Today**, v. 116, n. 4, p.562-568, set. 2006.

CARVALHO, Patrícia Cristina de Araujo Puglia. **Tratamento Combinado da Água Produzida de Petróleo: Filtração, Adsorção e Foto-Fenton**. 2016. 186 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016. Cap. 2.

CHAVEANGHONG, Suwilai *et al.* Simultaneous transesterification and esterification of acidic oil feedstocks catalyzed by heterogeneous tungsten loaded bovine bone under mild conditions. **Renewable Energy**, n. 126, p. 156-162, mar. 2018.

CHEIKHI, N et al. Direct synthesis of methyl isobutyl ketone in gas-phase reaction over palladium-loaded hydroxyapatite. **Journal Of Catalysis**, v. 232, n. 2, p.257-267, 10 jun. 2005.

CIOLA, R.; **Fundamentos da Catálise**. Editora Moderna, São Paulo, 1981.

CORTEZ, Susana *et al.* Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. **Journal Of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p.749-755, mar. 2011.

COSTA, Mônica S. S. de M. et al. Compostagem de resíduos sólidos de frigorífico. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 1, p.100-107, jul. 2009.

DAMACENO, João Batista Dias et al. Produção de biomassa de *Brachiaria ruziziensis* adubada com farinha de ossos calcinada sob tratamentos ácidos. **Revista Agrogeoambiental**, Pouso Alegre, v. 10, n. 1, p.83-93, mar. 2018.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.

DEVIRAMAN, Chandra; S.KANMANI. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. **Journal Of Environmental Management**, v. 117, p.341-355, 15 jul. 2016.

DILLEN, A.josvan *et al.* Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes. **Journal Of Catalysis**, v. 216, n. 1, p.257-264, jun. 2003.

DINIZ, Clara *et al.* Hybrid catalysts based on waste electrical and electronic equipment supported on bentonite for the removal of contaminants compounds in liquid phase. **Catalysis Today**, p.1-9, out. 2018a.

DINIZ, Clara Vieira *et al.* Magnetic catalysts based on electric arc furnace dust used to remove pollutants. **Research On Chemical Intermediates**, v. 44, n. 7, p.4339-4351, jul. 2018b.

DUAN, Xing *et al.* A new metal-organic framework with suitable pore size and ttd-type topology revealing highly selective adsorption and separation of organic dyes. **Journal Of Solid State Chemistry**, v. 277, p.159-162, set. 2019.

FAJARDO, Humberto Vieira. **SÍNTESE SELETIVA DA METIL VINIL CETONA USANDO CATALISADORES NANOPARTICULADOS DE SnO₂ E MgO**. 2004. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Pós-graduação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas**, Santa Maria, v. 18, n. 1, p.79-91, abr. 2014.

FREITAG, Juliana Alves. **ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO NA RAMA DE MANDIOCA (Manihot esculenta crantz)**. 2013. 41 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnólogo em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2013. Cap. 1.

GALIA, Carlos Roberto *et al.* Caracterização Físico-Química do Enxerto de Osso Bovino Liofilizado. **Revista Brasileira de Ortopedia**, São Paulo, v. 46, n. 4, p.444-451, abr. 2011.

GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.* Kinetics of HDS and of the inhibitory effect of quinoline on HDS of 4,6-DMDBT over a Ni–Mo–P/Al₂O₃ catalyst: Part I. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p.53-62, nov. 2012.

GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.* Selective adsorption of nitrogen compounds using silica-based mesoporous materials as a pretreatment for deep hydrodesulfurization. **Catalysis Today**, v. 305, p.40-48, maio 2018.

GARRIDO-RAMÍREZ; B.K.GTHENG; M.L.MORA. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3, p.182-192, fev. 2010.

GEUN-HAPARK *et al.* Atmospheric deposition of anthropogenic inorganic nitrogen in airborne particles and precipitation in the East Sea in the northwestern Pacific Ocean. **Science Of The Total Environment**, v. 681, p.400-412, set. 2019.

GONÇALVES, Diogo A. F. *et al.* Highly dispersed Mo-doped graphite carbon nitride: potential application as oxidation catalyst with hydrogen peroxide. **New Journal Of Chemistry**, v. 42, p.5720-5727, jan. 2018.

GUARIEIRO, Lilian I. n.; PÉROLA C. VASCONCELLOS; MARIA CRISTINA SOLCI. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**, Salvador, v. 3, n. 5, p.434-445, nov. 2011.

HELFFERICH. Homogeneous Catalysis. **Comprehensive Chemical Kinetics**, v. 38, n. 1, p.195-260, set. 2007.

HELWANI, Z. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 2, p.1-10, jul. 2009.

HSING-LUNGLIEN et al. Bimetallic Fe/Al system: An all-in-one solid-phase Fenton reagent for generation of hydroxyl radicals under oxic conditions. **Science Of The Total Environment**, v. 673, p.480-488, jun. 2019.

IBGE, REVISTA BRASILEIRA DE GEOGRAFIA. Rio de Janeiro: 2019- Pesquisa **Trimestral do Abate de Animais**, do IBGE. 2019.

INYANG, Adijat Omowumi; IBITOYE, Simeon Ademola. Quality assessment of hydroxyapatite derived from bovine bone wastes. **International Journal Of Applied Ceramic Technology**, p.1439-1445, maio 2018.

IRIARTE-VELASCO, Unai *et al.* Transition metals supported on bone-derived hydroxyapatite as potential catalysts for the Water-Gas Shift reaction. **Renewable Energy**, n. 115, p. 641-648, ago. 2017.

JAY, Eleanor *et al.* Prediction and characterisation of radiation damage in fluorapatite. **Journal Of Materials Chemistry A**, n. 3, p.1164-1173, mar. 2015.

LAKEWKEBEDE, Worku *et al.* A novel Sb-doped Mo(O,S)₃ oxy-sulfide photocatalyst for degradation of methylene blue dye under visible light irradiation. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 797, p.986-994, 15 set. 2019.

LI, Can; LIU, Yan. Bridging Heterogeneous and Homogeneous Catalysis: Concepts, Strategies, and Applications. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 338, n. 29, p.65-76, fev. 2015.

LIMA, José Renato de Oliveira. **DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE ESTRÔNCIO (SR) E ZIRCÔNIO (ZR) PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS - SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PERFORMANCE REACIONAL**. 2012. 180 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012. Cap. 1.

LIU, Dan; GUI, Jianzhou; SUN, Zhaolin. Adsorption structures of heterocyclic nitrogen compounds over Cu(I)Y zeolite: A first principle study on mechanism of the denitrogenation and the effect of nitrogen compounds on adsorptive desulfurization. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 291, n. 1-2, p.17-21, ago. 2008.

LIU, Peng et al. Hydrotalcite-derived Co-MgAlO mixed metal oxides as efficient and stable catalyst for the solvent-free selective oxidation of cyclohexane with molecular oxygen. **Molecular Catalysis**, Bh, v. 466, n. 1, p.130-137, abr. 2019.

LUNA, Juan A Torres *et al.* Catalytic degradation of real-textile azo-dyes in aqueous solutions by using Cu–Co/halloysite. **Bulletin Of Materials Science**, v. 137, n. 42, p.1-10, abr. 2019.

MACÊDO, Maria Ires N. *et al.* Remoção de Enxofre na Gasolina através de Processos de Adsorção Utilizando Adsorventes Zeolíticos NiY. **2º Congresso Brasileiro de P&d em Petróleo & GÁs**, Recife, p.15-21, 2013.

MAMBRINI, Raquel V. *et al.* Magnetic composites based on metallic nickel and molybdenum carbide: A potential material for pollutants removal. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 241-242, p.73-81, nov. 2012.

MAMBRINI, Raquel Vieira *et al.* Adsorption of sulfur and nitrogen compounds on hydrophobic bentonite. **Applied Clay Science**, Belo Horizonte, v. 83, p.286-293, out. 2013.

MAMBRINI, Raquel Vieira. **SISTEMAS MAGNÉTICOS NANOESTRUTURADOS PARA A REMOÇÃO SELETIVA DE COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS DO PETRÓLEO**. 2013. 156 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013. Cap. 1.

MANATUNGA, Danushika C. *et al.* Natural polysaccharides leading to super adsorbent hydroxyapatite nanoparticles for the removal of heavy metals and dyes from aqueous solutions. **Royal Society Of Chemistry**, v. 6, p.105618-105630, 24 out. 2016.

MARTINS, Amanda R. *et al.* Synthesis and characterization of catalysts based on mesoporous silica partially hydrophobized for technological applications. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 24, n. 7, p.5991-6001, mar. 2017.

MATTAR, Eduardo Pacca Luna; FRADE JÚNIOR, Elízio Ferreira; OLIVEIRA, Eliane de. Caracterização físico-química de cinza de osso bovino para avaliação do seu potencial uso agrícola. **Pesquisa Agropecuária**, Goiânia, v. 44, n. 1, p.65-70, mar. 2014.

MCNAUGHT, Alan D.; WILKINSON, Andrew. **Compendium of Chemical Terminology Gold Book: IUPAC**. 2.3.3. ed. 2014. 1612 p.

MIRSHAMSI, Sepideh et al. Thermal behaviour of nitrogen oxides relevant to oxidative denitrogenation. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, v. 136, p.28-43, set. 2019.

MITHUNSARKER *et al.* Mesoporous metal-organic framework PCN-222(Fe): Promising adsorbent for removal of big anionic and cationic dyes from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, p.252-259, 1 set. 2019.

MORENO, Esteban Lopez; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p.538-542, 26 jan. 2009.

MOTHÉ, Geórgia Amaral *et al.* Air Pollution in the Brazilian Road Transport and Its Environmental and Social Consequences. **Journal Of Environmental Protection**, v. 05, n. 15, p.1466-1476, 2014.

MUSETTI, H.c. *et al.* Obtenção de Nanocompósito de Hidroxiapatita/NB2O5 para Aplicação na Fotodegradação de Pesticidas. In: Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária, 2014, São Carlos. **Anais do Siagro: ciência, inovação e mercado** São Carlos: Siagro, 2014. p. 467 - 470.

NAVES, Fabiano Luiz. **Utilização de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes a base de resina fenólica, proveniente de indústria de tintas e derivados.** 2009. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2009. Cap. 1.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo *et al.* Fundaments and environmental applications of fenton and photo-fenton processes. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p.400-408, abr. 2007.

OLIVEIRA, S. P. *et al.* Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 350, p.338-344, jun. 2013.

PAIVA, Donald L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia.** 5. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. 723 p.

PEREIRA, Patrícia Magalhães. **Síntese e Caracterização do Material Hidrotalcita-Hidroxiapatita e sua Aplicação na Reação de Transesterificação do Óleo de Soja.** 2016. 64 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geoquímica e Petrologia, Instituto de Geociência, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016. Cap. 1.

PI-CHENGCHEN; KUN-HSINGLIU; HWONG-WENMA. Resource and waste-stream modeling and visualization as decision support tools for sustainable materials management. **Journal Of Cleaner Production**, v. 150, p.16-25, 17 maio 2017.

PRADO, Glaucia H. C.; RAO, Yuan; KLERK, Arno de. Nitrogen Removal from Oil: A Review. **Energy e Feels**, v. 31, p.14-36, jan. 2017.

RABABTAOURATI; KHADDOR, Mohamed; KASMI, Achrafel. Stable ZnO nanocatalysts with high photocatalytic activity for textile dye treatment. **Nano-structures & Nano-objects**, v. 18, p.1-12, abr. 2019.

RAHMANI, Mahbobeh; SEDAGHAT, Tahereh. Nitrogen-doped ZnWO₄ nanophotocatalyst: synthesis, characterization and photodegradation of methylene blue under visible light. **Research On Chemical Intermediates**, p.1-14, jun. 2019.

REECE, Christian et al. Crossing the great divide between single-crystal reactivity and actual catalyst selectivity with pressure transients. **Nature Catalysis**, v. 1, p.852-859, nov. 2018.

REINA, A.cabrera *et al.* Modelling photo-Fenton process for organic matter mineralization, hydrogen peroxide consumption and dissolved oxygen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119, p.132-138, maio 2012.

REN, Fu Zeng; LENG, Yang. Carbonated Apatite, Type-A or Type-B? **Key Engineering Materials**, v. 493-494, p.293-297, out. 2011.

RESENDE, Neuman S.; NELE, Marcio; SALIM, Vera M.m. Effects of anion substitution on the acid properties of hydroxyapatite. **Thermochimica Acta**, v. 451, n. 1-2, p.16-21, dez. 2006.

ROBERTS, Griffin W. *et al.* Promoting catalysis and high-value product streams by in situ hydroxyapatite crystallization during hydrothermal liquefaction of microalgae cultivated with reclaimed nutrients. **Green Chemistry**, v. 17, n. 4, p.2560-2569, 2015.

SANTOS, Maria Fernanda dos. **Sistemas baseados em amido termoplástico: pectina contendo hidroxiapatita nanoestruturada visando liberação de fósforo em meio aquoso.** 2013. 57 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biotecnologia, Pós-graduação, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013. Cap. 6.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea.** Rio de Janeiro: Synergia, 2012. 358 p.

SEBTI, Saïd *et al.* Hydroxyapatite as a new solid support for the Knoevenagel reaction in heterogeneous media without solvent. **Applied Catalysis A: General**, v. 228, n. 1-2, p.155-159, mar. 2002.

SILVA JUNIOR, Paulo Ferreira da. **Remoção de Contaminantes Nitrogenados e Sulfurados de Cargas Modelo de Óleo Diesel: Estudo do Adsorvente.** 2007. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2007. Cap. 1.

SILVESTER, Lishil *et al.* Structural, textural and acid–base properties of carbonate-containing hydroxyapatites. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 29, p.11073-11090, 2014.

SINGH, Dheer et al. A Comparative Evaluation of Nitrogen Compounds in Petroleum Distillates. **Chromatographia**, v. 74, n. 1-2, p.121-126, 26 abr. 2011.

ŚLÓSZARCZYK, Anna; PASZKIEWICZ, Zofia; PALUSZKIEWICZ, Czesława. FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods. **Journal Of Molecular Structure**, v. 744, p.657-661, jun. 2005.

SOUZA, Líria Alves. **Classificação das misturas heterogêneas.** Disponível

em:<<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/classificacao-das-misturas-heterogeneas.htm>>. Acesso em: 03 jul. 2019.

SOUZA, Wladimir F. de *et al.* Effect of Ni incorporation into goethite in the catalytic activity for the oxidation of nitrogen compounds in petroleum. **Applied Catalysis A: General**, v. 381, n. 1-2, p.36-41, jun. 2010.

SREEJA; K.J.SOSAMONY. A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-fenton Process for Textile Wastewater Treatment. **Procedia Technology**, v. 24, p.217-223, jul. 2016.

TAFAREL, Gabriel Paolo Gnoatto. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES ÓXIDOS METÁLICOS PARA OXIDAÇÃO DE BENZENO E TOLUENO**. 2018. 36 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018. Cap. 1.

TELURI, Ali Saffar *et al.* Bovine Bone Derived Natural Nanocrystalline Hydroxyapatite Supported Boron Trifluoride: An Efficient, Recyclable, and Eco-Friendly Heterogeneous Catalyst for Diastereoselective Formation of α -Hydroxy- β -methoxyketones. **Inorganic And Nano-metal Chemistry**, p.83-86, fev. 2015.

TOMIFUJI, Rei; KURAHASHI, Takuya; MATSUBARA, Seiji. Asymmetric Aza-Diels–Alder Reaction with Ion-Paired—Iron Lewis Acid—Brønsted Acid Catalyst. **Chemistry: A European Journal**, v. 25, p.1-6, 8 maio 2019.

TSUCHIDA, T *et al.* Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst. **Journal Of Catalysis**, v. 259, n. 2, p.183-189, 25 out. 2008.

TURSUNOV, Obid; KUSTOV, Leonid; TILYABAEV, Zaid. Catalytic activity of H-ZSM-5 and Cu-HZSM-5 zeolites of medium SiO₂/Al₂O₃ ratio in conversion of n-hexane to aromatics. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, v. 180, p.773-778, set. 2019.

UNAIIRIARTE-VELASCO *et al.* Transition metals supported on bone-derived hydroxyapatite as potential catalysts for the Water-Gas Shift reaction. **Renewable Energy**, v. 115, p.641-648, jan. 2018.

VACCARO, Luigi *et al.* Definition of green synthetic tools based on safer reaction media, heterogeneous catalysis, and flow technology. **Pure And Applied Chemistry**, v. 90, n. 1, p.21-33, 2018.

VORONTSOV, Alexander V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 372, n. 1, p.103-112, jun. 2019.

VOSKANYAN, Albert; YUCHAN, Kwong. Kilogram-scale fabrication of 3D CeO₂ active catalytic support with tailored 12 nm spherical mesopores via colloidal solution combustion synthesis. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 286, p.182-186, 15 set. 2019.

XIAO, Jianping *et al.* Toward Fundamentals of Confined Catalysis in Carbon Nanotubes. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 137, n. 1, p.477-482, 2015.

XIBIAOZHANG *et al.* Photocatalytic oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels over sodium doped graphitic carbon nitride nanosheets under visible light irradiation. **Materials Chemistry And Physics**, v. 226, p.34-43, mar. 2019.

XIE, Wenlei; ZHAO, Liangliang. Heterogeneous CaO–MoO₃–SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. **Energy Conversion And Management**, v. 79, p.34-42, mar. 2014.

ZAZO, Juan *et al.* UV-LED assisted catalytic wet peroxide oxidation with a Fe(II)-Fe(III)/activated carbon catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p.350-356, 5 set. 2016.

ZHANG, Xiaoming *et al.* Pickering Emulsion-Derived Liquid–Solid Hybrid Catalyst for Bridging Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. **Jacs**, v. 13, n. 141, p.5220-5230, 18 fev. 2019.