

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIELE SCHERES FIRAK

AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DAS REAÇÕES DE FENTON/FOTO-FENTON
EM SISTEMAS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS

CURITIBA

2015

DANIELE SCHERES FIRAK

**AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DAS REAÇÕES DE FENTON/FOTO-FENTON
EM SISTEMAS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de mestre. Programa de Mestrado em Química, área de Concentração: Tratamento de Resíduos - Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora

Coorientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius de Liz

CURITIBA

2015

F522a

Firak, Daniele Scheres

Avaliação dos mecanismos das reações de fenton/foto-fenton em sistemas homogêneos e heterogêneos/ Daniele Scheres Firak. – Curitiba, 2015.

111 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2015.

Orientador: Patricio G. Peralta-Zamora – Co-orientador: Marcus Vinícius de Liz.

Bibliografia: p. 105-111.

1. Testes químicos e reagentes. 2. Minérios de ferro. 3. Agentes oxidantes. I. Universidade Federal do Paraná. II.Peralta-Zamora, Patricio G.. III. Liz, Marcus Vinícius de . IV. Título.

CDD: 543.0284

TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DAS REAÇÕES DE FENTON/FOTO-FENTON EM
SISTEMAS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS

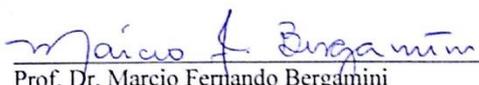
por

DANIELE SCHERES FIRAK

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador: 
Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Alan Gustavo Trovó
Instituto de Química – UFU


Prof. Dr. Marcio Fernando Bergamini
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 26 de fevereiro de 2015.

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais, Lucas e Romilda, por todo o apoio e confiança a mim direcionados durante todos os anos de minha vida, principalmente nesses dois anos de mestrado. Vocês foram os principais responsáveis pela realização deste trabalho, pois sem o incentivo de vocês, certamente, os obstáculos seriam muito maiores! Sinto-me privilegiada e extremamente grata pela educação que recebi de vocês.

Aos meus irmãos, Lucas e Daniel, pelos momentos de convivência que, mesmo raros no decorrer do mestrado, fizeram-me sentir saudade de casa, saudade das brincadeiras, das conversas, risadas e até mesmo das briguinhas. Durante estes dois anos, eu tive a lembrança de vocês sempre comigo, em cada dia.

Ao meu orientador, Professor Patricio Zamora, primeiramente por ter me aceito em seu grupo de pesquisa. Agradeço a confiança em mim depositada e por todas as boas ideias que conduziram este trabalho. Agradeço ainda pelos momentos de descontração e pelos cafezinhos. Muito obrigada por criar este ambiente agradável, no qual nos sentimos livres para discutir ideias do trabalho e também para conversar sobre qualquer assunto.

Ao meu coorientador, Professor Marcus Vinicius de Liz, por mostrar-se sempre disponível para acompanhar este trabalho e também pelas ideias que levaram a elaboração do projeto.

Às amigas do TECNOTRATER (Alecsandra, Arlene, Bianca, Ellery, Larissa, Sandra e Suzi) por estarem presentes em vários momentos, não somente auxiliando no projeto de pesquisa, mas também pelas conversas, desabafos, passeios, chocolates e guloseimas de maneira geral. Pelo carinho, atenção, força e amizade. Muito obrigada, queridas!

Às estagiárias da graduação que me auxiliaram durante parte dos procedimentos experimentais, Luciane Teixeira e Carolina Cedran.

Aos colegas do GQM, por terem contribuído com algumas análises e ideias para este trabalho.

A todos os colegas do LabQAM, obrigada pelo companheirismo no decorrer destes anos.

Ao Professor Wido Schreiner, do Departamento de Física da UFPR, pelas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (C-Labmu), pelas análises de microscopia. Gostaria de agradecer ainda, aos amigos da UEPG que possibilitaram a realização destas análises, em especial à Sabrina Kaplum, minha amiga querida.

Certamente, faltam-me palavras para descrever o quão grata sou pelas oportunidades que tive, por todas as pessoas que conheci e por todas as experiências que vivi; pois sendo elas boas ou nem tão boas, foram o que me trouxeram até aqui e me fizeram entender as coisas e ver o mundo da maneira como vejo hoje. Por isso, agradeço a tudo e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Muito Obrigada!

“As convicções são inimigas mais perigosas da verdade do que as mentiras.”

Friedrich Nietzsche

“A diferença entre o possível e o impossível está na vontade humana.”

Louis Pasteur

RESUMO

Os processos Fenton, fundamentados na geração de radicais oxidantes a partir da decomposição do H_2O_2 catalisada por espécies de ferro, tem sido amplamente estudados e empregados para degradação de inúmeros compostos de relevância ambiental. Por serem promovidas por radicais oxidantes, e fortemente influenciadas pela concentração e tipo de catalisador, concentração de H_2O_2 , substrato de interesse, pH, dentre outros fatores; o mecanismo dessas reações permite diversas interpretações, o que tem gerado controvérsias na literatura. Em decorrência disso, este trabalho tem como objetivo um estudo minucioso das reações de Fenton homogêneas e heterogêneas, visando obter propostas de mecanismo de reação para catalisadores heterogêneos. Para isso, um estudo das reações de Fenton homogêneas na degradação do corante modelo RB-19 foi realizado, empregando-se otimização por planejamentos fatoriais, comparações entre reações catalisadas por Fe^{2+} e por Fe^{3+} , avaliação da cinética das reações e ensaios com sequestrante de radicais hidroxila. Posteriormente, catalisadores heterogêneos (óxidos de ferro goetita e hematita, hematita suportada em sílica e ferro imobilizado em quitosana) foram sintetizados e caracterizados, sendo então submetidos a ensaios semelhantes aos realizados para as reações homogêneas. Foi observada uma forte contribuição do ferro lixiviado dos catalisadores para a velocidade das reações heterogêneas, pois as reações homogêneas realizadas com baixas concentrações de ferro solúvel obtiveram constantes de velocidade aparente semelhantes às catalisadas pelos óxidos de ferro. Além disso, o radical peridroxil e o ânion hidroperóxido foram considerados os importantes mediadores das reações, uma vez que a presença de sequestrantes de radicais hidroxila não impediu a ocorrência das mesmas. A avaliação da liberação de ferro pelos catalisadores goetita e hematita suportada em sílica permitiu a observação de dois tipos distintos de mecanismos de lixiviação, redutiva e ácida. A partir das observações experimentais e de comparações com a literatura, foram propostos mecanismos de reações para os catalisadores goetita e hematita suportada em sílica com grande contribuição de ferro solúvel. O catalisador de ferro suportado em quitosana apresentou forte contribuição adsortiva na remoção do corante modelo, o que inviabilizou a definição de um mecanismo de reação de Fenton para este catalisador. O catalisador heterogêneo hematita suportada em sílica foi o que apresentou melhor eficiência na remoção do corante modelo, devido à contribuição dos processos homogêneos decorrentes da lixiviação de ferro. Essa lixiviação foi facilitada pela baixa cristalinidade do óxido suportado em sílica. Este trabalho poderá contribuir com futuras pesquisas na área de degradação por processos Fenton, principalmente no desenvolvimento de novos catalisadores e o melhor entendimento dos mecanismos dessas reações.

Palavras-chave: Fenton heterogêneo. Goetita. Hematita. Radicais oxidantes

ABSTRACT

The Fenton process, which is based on the generation of oxidants by the H₂O₂ decomposition catalyzed by iron species, has been widely studied and employed in the degradation of environmental relevant compounds. Because Fenton reaction is promoted by oxidant radicals and strongly influenced by factors such as nature of catalyst and its concentration, H₂O₂ concentration, substrate of degradation, pH, among others; its reaction mechanism allows different interpretations, which have been a subject of controversies in the literature. Considering these statements, the objective of this work was to precisely evaluate homogeneous and heterogeneous Fenton reaction, aiming to suggest a reaction mechanism for heterogeneous catalysts. For this purpose, a study of the homogenous Fenton reaction for the degradation of the RB-19 dye was performed, employing optimizations by factorial design experiments, comparisons among Fe²⁺ and Fe³⁺ catalysis, evaluation of the reactions kinetic and assays employing hydroxyl radical scavenger. Afterwards, heterogeneous catalysts (iron oxides goethite and hematite, hematite immobilized onto silica and iron immobilized onto chitosan matrix) were synthesized and characterized, being employed in assays analogous to the conducted for the homogeneous reactions. It was observed a strong contribution of the iron leached from the catalysts surface for the heterogeneous reaction velocity, since the velocity rate constants obtained for homogeneous Fenton reactions conducted with low soluble iron concentration were similar to the obtained for the reactions catalyzed by iron oxides. Furthermore, the perhydroxyl radical and the hydroperoxide anion were considered as essential oxidants in the reaction mechanism, since it was possible to start the reactions under the presence of hydroxyl radical scavengers. The analysis of the iron leached from the goethite and hematite immobilized onto silica catalysts, allowed the observation of two different leaching reaction pathways, the reductive and the acidic ones. Supported by experimental observations and the comparison with the literature, it was possible to suggest a reaction mechanism for the goethite and the hematite immobilized onto silica catalysts, with significant contributions of homogenous catalysis. Iron supported onto chitosan catalyst presented major adsorption contributions during the model dye removal. Therefore, a Fenton reaction mechanism was not established for this catalyst. The heterogeneous catalyst hematite supported onto silica achieved the highest efficiency in the model dye removal; due to its higher tendency in lixiviate iron. This leaching was promoted by the lower crystallinity of the iron oxide supported onto silica. The findings from this work may contribute to future studies on Fenton catalysis, especially on the development of new catalysts and to the better understanding of their reaction mechanism.

Key-words: Heterogeneous Fenton. Goethite. Hematite. Oxidant radicals.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA CRISTALINA DE (A) GOETITA E (B) HEMATITA. FONTE: OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013.	26
FIGURA 2. MECANISMO HABER-WEISS PARA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO FONTE: PHAM <i>ET AL.</i> ,2009.	27
FIGURA 3. MECANISMO DE REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO SEM PRODUÇÃO DE RADICAL HIDROXILA FONTE: PHAM <i>ET AL.</i> , 2009.....	28
FIGURA 4. ESTRUTURA DA QUITOSANA RETICULADA COM ALGINATO DURANTE PROCESSO DE FENTON HETEROGÊNEO. FONTE: LEE E LEE, 2010.....	32
FIGURA 5. (A) REPRESENTAÇÃO DO SÍTIO ATIVO DA CITOCROMO C PEROXIDASE E (B) CICLO CATALÍTICO DO H ₂ O ₂ NO QUAL OCORRE A FORMAÇÃO DA ESPÉCIE DE Fe(IV) FONTE: SHRIVER E ATKINS, 2008.....	35
FIGURA 6. ESTRUTURA QUÍMICA DO CORANTE (A) AZUL REMAZOL BRILHANTE 19; (B) RODAMINA-B.....	41
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO DO REATOR UTILIZADO NO DECORRER DO TRABALHO.....	42
FIGURA 8. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO VISÍVEL DA CURVA ANALÍTICA OBTIDA PARA OS CORANTES (A) RB-19 E (B) RDB.	46
FIGURA 9. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO VISÍVEL OBTIDOS PARA AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE (A) Fe ²⁺ , DE 1 A 5 MG L ⁻¹ E (B) H ₂ O ₂ . .	48
FIGURA 10. ILUSTRAÇÃO DA OBTENÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS DO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO. (A) ESPECTROS OBTIDOS NA REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO 3 DO PLANEJAMENTO FATORIAL; (B) CURVA UTILIZADA NO AJUSTE ÀS LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS.	50
FIGURA 11. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO EFEITO DE SEGUNDA ORDEM OBSERVADO ENTRE CONCENTRAÇÃO DE Fe ²⁺ E pH.....	52
FIGURA 12. MODIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CORANTE, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , H ₂ O ₂ E COT DURANTE A DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS	

	FENTON (CORANTE: 20 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 15 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 300 MG L ⁻¹ , PH: 3).....	53
FIGURA 13.	MODIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CORANTE, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , H ₂ O ₂ E COT DURANTE A DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS LIKE-FENTON (CORANTE: 20 mg L ⁻¹ , Fe ³⁺ : 15 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 300 mg L ⁻¹ , pH: 3).....	54
FIGURA 14.	COMPORTAMENTO ESPECTRAL DO CORANTE MODELO SOB RADIAÇÃO UVA (pH = 3)	55
FIGURA 15.	MODIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CORANTE, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , H ₂ O ₂ E COT DURANTE A DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS (A) FOTO-FENTON (Fe ²⁺) E (B) FOTO-FENTON-LIKE (Fe ³⁺) (CORANTE: 20 mg L ⁻¹ , Fe: 15 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 300 mg L ⁻¹ , pH: 3, RADIAÇÃO: UVA). ...	56
FIGURA 16.	DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO POR PROCESSOS FENTON APLICADOS NA PRESENÇA DE BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE (A) Fe ²⁺ E (B) Fe ³⁺ (C _{FE} DE 0,5 – 0,03 mg L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ 300 mg L ⁻¹ ; RB-19 20 mg L ⁻¹ pH 3).....	58
FIGURA 17.	GRÁFICOS DE CONSTANTES DE VELOCIDADE EM FUNÇÃO DE (A) CONCENTRAÇÃO DE Fe ²⁺ E (B) CONCENTRAÇÃO DE Fe ³⁺	59
FIGURA 18.	ENSAIO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DO AGENTE SEQUESTRANTE DE RADICAL HIDROXILA PARA (A) CATÁLISE COM Fe ²⁺ E (B) CATÁLISE COM Fe ³⁺	61
FIGURA 19.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA GOETITA AMPLIADAS EM (A) 20 KX E (B) 80 KX.	63
FIGURA 20.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDO PARA A GOETITA COM ATRIBUIÇÕES DOS PLANOS AOS PICOS. REF: LEMAIRE ET AL, 2004.....	64
FIGURA 21 .	ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA A GOETITA.....	64
FIGURA 22.	ESPECTROS DE XPS PARA AS REGIÕES DE FE E O DA GOETITA... ..	65
FIGURA 23.	COMPORTAMENTO ESPECTRAL DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA DE GOETITA (CORANTE: 20 mg L ⁻¹ , GOETITA: 30 mg L ⁻¹ , pH 3, RADIAÇÃO: UVA)	66
FIGURA 24.	ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE RB-19 20 mg L ⁻¹ EM DIFERENTES pH EMPREGANDO GOETITA.....	66

FIGURA 25. DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO POR PROCESSOS FENTON APLICADOS NA PRESENÇA DE GT NOS VALORES DE PH INDICADOS (H_2O_2 DE 400 mg L^{-1} E GT 600 mg L^{-1})	68
FIGURA 26. MONITORAMENTO DA ABSORÇÃO EM 591 NM (DESCOLORAÇÃO) E DO TEOR DE COT DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO POR PROCESSOS <i>LIKE</i> - FENTON E FOTO-FENTON CATALISADOS POR GT (CORANTE: 20 mg L^{-1} ,GT: 600 mg L^{-1} , H_2O_2 : 400 mg L^{-1} , pH 3, RADIAÇÃO UVA).....	69
FIGURA 27. ENSAIO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DO AGENTE SEQUESTRANTE DE RADICAL HIDROXILA PARA CATÁLISE COM GOETITA.	71
FIGURA 28. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE (A) SiO_2 , AMPLIAÇÃO DE 1KX; E (B) $Fe_2O_3-SiO_2$, AMPLIAÇÃO DE 50KX	73
FIGURA 29. (A) ESPECTRO DE EDS DE $Fe_2O_3-SiO_2$ E (B) IMAGEM DE MEV DA AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS.....	73
FIGURA 30. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDO PARA $Fe_2O_3-SiO_2$ E PARA A MATRIZ DE SiO_2	74
FIGURA 31. ESPECTRO RAMAN OBTIDO PARA $Fe_2O_3-SiO_2$	74
FIGURA 32. ESPECTRO INFRAVERMELHO OBTIDO PARA $Fe_2O_3-SiO_2$ E PARA A MATRIZ DE SiO_2	76
FIGURA 33. ESPECTROS DE XPS DE $Fe_2O_3-SiO_2$	77
FIGURA 34. ANÁLISE DA ADSORÇÃO DO CORANTE RB-19 50 mg L^{-1} EM DIFERENTES PH COM $Fe_2O_3-SiO_2$ 300 mg L^{-1} , SENDO (A) ESPECTROS DE ADSORÇÃO DO CORANTE APÓS 60 MINUTOS E (B) CURVA DE ADSORÇÃO EM PH 3.....	78
FIGURA 35. MONITORAMENTO NA REDUÇÃO DA ABSORÇÃO EM 591 NM, H_2O_2 , FE TOTAL LIXIVIADO E COT DURANTE REAÇÃO (A) FENTON E (B) FOTO-FENTON REALIZADA COM $Fe_2O_3-SiO_2$ DURANTE 60 MINUTOS. (CORANTE: 20 mg L^{-1} , $Fe_2O_3-SiO_2$: 300 mg L^{-1} , H_2O_2 : 100 mg L^{-1} , pH 3, RADIAÇÃO: UVA).....	80
FIGURA 36. PERFIL DO FERRO LIXIVIADO DO $Fe_2O_3-SiO_2$ DURANTE PROCESSOS DE <i>LIKE</i> -FENTON E FOTO- <i>LIKE</i> -FENTON.....	81
FIGURA 37. <i>LIKE</i> -FENTON HOMOGENEO COM Fe^{3+} VS. <i>LIKE</i> -FENTON HETEROGENEO COM $Fe_2O_3-SiO_2$	82

FIGURA 38. <i>LIKE</i> -FENTON E FOTO- <i>LIKE</i> -FENTON EMPREGANDO HEMATITA COMO CATALISADOR. (A) ESPECTRO DE FOTO- <i>LIKE</i> -FENTON E (B) CURVAS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE <i>LIKE</i> -FENTON E FOTO-FENTON (RB-19 50 mg L ⁻¹ pH 3; HEMATITA: 300 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ : 100 mg L ⁻¹)	83
FIGURA 39. ENSAIO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DO AGENTE SEQUESTRANTE DE RADICAL HIDROXILA PARA CATÁLISE COM Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	84
FIGURA 40. ESPECTRO DE FTIR REALIZADO PARA QT/GLU E QT/FE	86
FIGURA 41. ESPECTRO DE EDS E MEV DE (A) QT/GLU E (B) QT/FE	87
FIGURA 42. (A) ESPECTRO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB-19 (50 ml, 50 mg L ⁻¹ , pH 5) POR QT/FE E (B) FOTOGRAFIA DE (1) QT/Fe E (2) QT/FE APÓS REAÇÃO DE FOTO-FENTON (QT: 20 g L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ 100 mg L ⁻¹).....	87
FIGURA 43. (A) ESPECTRO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RDB EM pH 5 POR QT/Fe E (B) FOTOGRAFIA DE (1) QT/Fe APÓS ADSORÇÃO COM RDB (2) QT/Fe APÓS REAÇÃO DE FOTO-FENTON E (3) QT/Fe (QT:20 g L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ 100 mg L ⁻¹).....	88
FIGURA 44. GRÁFICO DE PARETO PARA LIXIVIAÇÃO DE FERRO EM GOETITA..	92
FIGURA 45. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA INTERAÇÃO 234 DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁴ , (A) EM NÍVEL BAIXO E (B) EM NÍVEL ALTO DA VARIÁVEL HIDROQUINONA (1).	92
FIGURA 46. GRÁFICO DE PARETO PARA LIXIVIAÇÃO DE FERRO EM HEMATITA SUPOSTADA EM SÍLICA	95
FIGURA 47. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA INTERAÇÃO 234 DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁴ , (A) EM NÍVEL BAIXO E (B) EM NÍVEL ALTO DA VARIÁVEL HIDROQUINONA (1).	95
FIGURA 48. POSSÍVEIS MECANISMOS PROPOSTOS PARA DECOMPOSIÇÃO DO H ₂ O ₂ EM <i>LIKE</i> -FENTON COM GOETITA	99
FIGURA 49. POSSÍVEIS MECANISMOS PROPOSTOS PARA DECOMPOSIÇÃO DO H ₂ O ₂ EM <i>LIKE</i> -FENTON COM GOETITA	100
FIGURA 50 POSSÍVEL MECANISMO PROPOSTO PARA DECOMPOSIÇÃO DO H ₂ O ₂ EM <i>LIKE</i> -FENTON COM QUITOSANA/FERRO	100

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. EQUAÇÃO DAS LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS	36
TABELA 2. PARÂMETROS DE MÉRITO DA ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO VISÍVEL PARA DETERMINAÇÃO DOS CORANTES RB- 19 E Rd B.....	45
TABELA 3. PARÂMETROS DE MÉRITO DA ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO VISÍVEL PARA DETERMINAÇÃO DE Fe ²⁺ E H ₂ O ₂	47
TABELA 4. VALORES DOS NÍVEIS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³	49
TABELA 5. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ UTILIZADO NA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FENTON HOMOGÊNEO.....	51
TABELA 6. VALORES DOS EFEITOS CALCULADOS A PARTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL	51
TABELA 7. OBTENÇÃO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA REAÇÕES DE FENTON Fe ²⁺ /Fe ³⁺ E FOTO-FENTON Fe ²⁺ / Fe ³⁺	56
TABELA 8. RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE Fe ²⁺ /Fe ³⁺ E CONSTANTE DE VELOCIDADES PARA <i>LIKE</i> -FENTON ESTIMADO A PARTIR DO AJUSTE A LEI DE VELOCIDADE INTEGRADA DE PRIMEIRA ORDEM.	58
TABELA 9. EQUAÇÕES DA RETA OBTIDAS PARA OS GRÁFICOS RELACIONANDO K _{APP} E C _{Fe}	59
TABELA 10. TABELA DE NÍVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² REALIZADO PARA GT.	67
TABELA 11. GERATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL DE GT.....	67
TABELA 12. EFEITOS CALCULADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² EMPREGANDO GOETITA.....	68
TABELA 13. VARIÁVEIS E NÍVEIS EMPREGADOS NO PLANEJAMENTO 2 ² PARA OTIMIZAR A REAÇÃO DE FENTON COM Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	78
TABELA 14. GERATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² E RESPOSTAS EM TERMOS DE CONSTANTE DE VELOCIDADE	79

TABELA 15. EFEITOS DAS VARIÁVEIS E EFEITOS DE INTERAÇÃO CALCULADOS PARA O PLANEJAMENTO 2 ² REALIZADO COM Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	79
TABELA 16. VARIÁVEIS E NÍVEIS EMPREGADOS NO PLANEJAMENTO 2 ⁴ PARA AVALIAR A LIXIVIAÇÃO DE FERRO DE GOETITA.	90
TABELA 17. GERATRIZ DO PLANEJAMENTO 2 ⁴ E RESPOSTAS PARA AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE FERRO DE GOETITA EM TERMOS DE Fe ²⁺ , Fe ³⁺ E Fe TOTAL.	90
TABELA 18. EFEITOS DE PRIMEIRA ORDEM E DE INTERAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PLANEJAMENTO 2 ⁴ PARA AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE FERRO DA GOETITA.....	91
TABELA 19. GERATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ⁴ E RESPOSTAS PARA AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE FERRO DE Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ EM TERMOS DE Fe ²⁺ , Fe ³⁺ E Fe TOTAL.	94
TABELA 20. EFEITOS DE PRIMEIRA ORDEM E DE INTERAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PLANEJAMENTO 2 ⁴ PARA AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE FERRO DE Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	94

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ICP-AES	- Emissão atômica por plasma indutivamente acoplado
AO	- Laranja de acridina
COT	- Carbono orgânico total
CT	- Tetracloreto de carbono
DIPA	- Diisopropanolamina
DPD	- N,N-dietil-p-fenilenodiamina
DRX	- Difração de raios X
DTPA	- Penta acetato de dietileno triamina
EDS	- Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X
EDTA	- Ácido etilenodiaminotetracético
FTIR-IV	- Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
GLA	- Alginato
GLU	- Gutaraldeído
GT	- Goetita
IV	- Infravermelho
k_{app}	- Constante de velocidade de degradação aparente
LD	- Limite de Detecção
LBL	- Layer-by-layer
LQ	- Limite de Quantificação
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
PAM	- Poliacrilamida
pKa	- Constante de acidez
POAS	- Processos de Oxidação Avançada
QT	- Quitosana
R^2	- Coeficiente de Regressão
RB-19	- Azul remazol brilhante 19
RdB	- Rodamina B
RSE	- Ressonância de spin eletrônico
s	- Estimativa de Desvio Padrão
t	- Coeficiente de Student

TCE	- Tricloroetileno
TNT	- 2,4,6-trinitrotolueno
UVA	- Radiação Ultravioleta 320 – 400 nm
UV-VIS	- Ultravioleta-visível
UV-vis-DRS	- Espectroscopia de reflectância difusa em ultra violeta-visível
XPS	- Espectroscopia foto eletrônica por raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Processos de oxidação avançada.....	20
2.1.1 <i>Processos Fenton</i>	20
2.1.2. <i>Catalisadores empregados em sistemas Fenton heterogêneos</i>	25
2.1.2.1. Óxidos de ferro empregados em sistemas Fenton heterogêneos	25
2.1.2.2 Ferro immobilizado em Sílica.....	30
2.1.2.3 Ferro immobilizado em Quitosana	32
2.2. Controvérsias nas reações de fenton.....	33
2.3 Análise da cinética das reações químicas.....	36
2.4 Planejamento Fatorial de Experimentos.....	38
3 OBJETIVOS	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Reagentes	41
4.2. Estudos de degradação	42
4.3 Síntese dos catalisadores	42
4.3.1. <i>Caracterização dos catalisadores</i>	43
4.4 Controle analítico	44
4.4.1 <i>Avaliação da degradação do corante</i>	44
4.4.2. <i>Peróxido de hidrogênio residual e determinação de Feⁿ⁺</i>	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Estudos de degradação por processos fenton homogêneos	49
5.2 Estudos de degradação por processos fenton heterogêneos.....	62
5.2.1 <i>Caracterização e aplicação de goetita em processos fenton heterogêneos</i>	62
5.2.2 <i>Caracterização e aplicação de Fe₂O₃-SiO₂ em processos Fenton heterogêneos</i>	72
5.2.3 <i>Caracterização e aplicação de Quitosana/Fe em processo Fenton heterogêneos</i>	85
5.3 Avaliação da lixiviação de ferro dos catalisadores GT e Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	89
5.4 Proposta do mecanismo de reação de <i>like-fenton</i> e foto-fenton heterogêneo dos catalisadores estudados neste trabalho	97

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	101
REFERÊNCIAS	104

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a necessidade por novas alternativas tecnológicas para tratamento de substâncias recalcitrantes tem ficado evidente, principalmente em função do crescente número de espécies que podem ser encontradas em matrizes ambientais de relevância. Dentro deste contexto se destacam os Processos de Oxidação Avançada (POAs), que são técnicas baseadas na formação de espécies radicalares altamente oxidantes.

Dentre os diversos POAs existentes destaque também pode ser dado aos processos Fenton, os quais, utilizando radicais hidroxila gerados pela decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por ferro (II), têm permitido eficiente degradação de inúmeras espécies poluentes de relevância. Embora eficientes, os processos Fenton apresentam alguns inconvenientes que limitam a sua aplicabilidade, com destaque para as restrições em relação à faixa operacional de pH, em função da precipitação de óxidos férricos em valores de pH superiores a 4, e à concentração de ferro solúvel, em função de limitações impostas por lei para o lançamento de resíduos. Para contornar estes inconvenientes têm sido propostos sistemas de tratamento fundamentados no uso de formas imobilizadas de ferro, as quais, de maneira geral, permitem a aplicação de processos Fenton em valores de pH próximos à neutralidade, assim como o uso de elevadas concentrações de ferro suportado.

Embora amplamente estudados, o mecanismo das reações de Fenton tem gerado controvérsias na literatura com relação à natureza das espécies oxidantes formadas. No caso das formas imobilizadas de ferro, a ocorrência de processos homogêneos e heterogêneos dificulta a compreensão dos mecanismos de degradação, os quais geralmente dependem das condições de trabalho.

Em decorrência do exposto acima, a principal proposta deste trabalho está representada pela realização de estudos sistemáticos que permitam avaliar os principais mecanismos do processo Fenton associados ao uso de formas imobilizadas de ferro.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Os processos de oxidação avançada são procedimentos baseados na reação de substâncias orgânicas com radicais altamente reativos, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais podem ser realizados a temperatura ambiente (NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012). Esses processos são tecnologias poderosas no tratamento de substâncias orgânicas recalcitrantes, pois os radicais hidroxila reagem de forma não seletiva com esses poluentes, levando à sua mineralização (ESTRADA, LI e WANG, 2012).

Uma das vantagens da utilização dos POAs é a versatilidade dos procedimentos em relação à formação do radical hidroxila, o que facilita a adequação às necessidades específicas do tratamento de algumas substâncias. Métodos baseados na radiação ultravioleta (UV), como as combinações $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, utilizam a fotólise do peróxido de hidrogênio e do ozônio para produção dos radicais. Já a fotocatalise heterogênea utiliza semicondutores sob luz UV-Vis, enquanto que o processo foto-Fenton homogêneo faz uso de H_2O_2 e soluções de sais de ferro irradiadas com luz UV-Vis (MALATO *et al.*, 2009).

As desvantagens da utilização de POAs estão relacionadas com o custo dos processos, que ultrapassa o custo dos tratamentos convencionais de efluentes, físico-químicos e biológicos, e com a possibilidade de geração de compostos ainda mais tóxicos que o contaminante original, o que requer que os efluentes sejam analisados por técnicas analíticas e ensaios de toxicidade após o tratamento (JARDIM *et al.*, 1997; ESTRADA, LI e WANG, 2012).

2.1.1 Processos Fenton

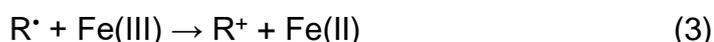
Dentre os POAs tem destaque o processo Fenton, que utiliza reagentes de baixa toxicidade e pode ser empregado na degradação de um grande número de

contaminantes orgânicos. Esse processo foi inicialmente descrito por Henry John Horstman Fenton, que observou a oxidação do ácido tartárico por H_2O_2 na presença de sais de Fe (II), no ano de 1894 (FENTON, 1894).

O processo Fenton é baseado na reação de oxidação via radicais HO^\bullet , gerados a partir da decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe (II) e envolve etapas de oxidação, neutralização, floculação e sedimentação (NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012). A velocidade da reação pode ser aumentada com aplicação de radiação ultravioleta ou visível, o que origina os processos conhecidos como sistemas foto-Fenton (SOON e HAMEED, 2011).

Essas reações podem ser realizadas na presença de catalisadores em solução aquosa, no que se denomina sistema Fenton homogêneo, ou com o catalisador suportado em fase sólida, no processo conhecido como Fenton heterogêneo.

As reações (1) à (4) representam possíveis mecanismos do processo Fenton homogêneo para degradação de um contaminante orgânico, representado por RH. As primeiras reações propostas para decomposição de H_2O_2 na presença de Fe(II) foram publicadas no ano de 1934 por Haber e Weiss, que sugeriram a formação do radical $^\bullet\text{OH}$, conforme a reação (1) a seguir:



As reações do processo Fenton homogêneo devem ser realizadas em pH próximo a 3, para garantir a eficiência do processo. Em pH inferior a 2,5 a alta concentração de íons H^+ promove a protonação do H_2O_2 , gerando o íon oxônio (H_3O_2^+) de menor reatividade. Em pH superior a 3,0 o Fe(II) é precipitado na forma de hidróxido, o que também diminui a eficiência do processo Fenton (NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012). Sendo assim, uma das desvantagens dos processos Fenton homogêneos é a necessidade de acidificar a solução contaminada antes do tratamento, e, após o tratamento, a necessidade de neutralizar a solução tratada para descarte.

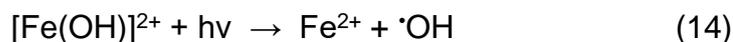
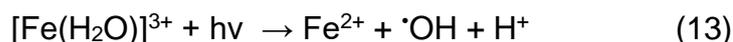
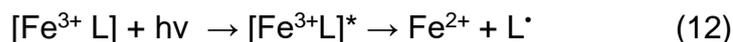
Outro fator que influencia o processo é a concentração de H_2O_2 . Em geral, a

eficiência de degradação aumenta conforme a concentração de H₂O₂ também aumenta, atingindo um valor máximo. Acima desse valor, a elevada concentração de peróxido favorece a recombinação dos radicais hidroxila, desfavorecendo a degradação dos contaminantes. Desta forma, nos processos de Fenton a concentração de H₂O₂ deve ser monitorada (ORTIZ DE LA PLATA, *et al.*, 2010; HASSAN e HAMEED, 2011; NIDHEESH E GANDHIMATHI, 2012)

As equações a seguir apresentam as reações entre Fe (II) e H₂O₂ na ausência de íons interferentes e de substâncias orgânicas. Quando o ferro está presente em baixas concentrações, a regeneração do íon ferroso a partir do íon férrico é a etapa limitante da velocidade no ciclo catalítico do ferro (MALATO *et al.*, 2009). A reação (5) inicia a reação em cadeia, gerando os radicais hidroxila. Se Fe(II) e $\cdot\text{OH}$ estão em excesso, a reação (6) finda a reação em cadeia. A produção dos radicais hidroperoxila, HO₂ \cdot , desempenha função importante na regeneração do Fe(II), como mostra a reação (9). Esta regeneração também pode ocorrer pela reação (8), em menor velocidade. A produção do radical superóxido, O₂ \cdot^- , também desempenha papel importante no ciclo Fe(II)/Fe(III), como evidenciado pelas reações (9) e (10).



Na presença de radiação, o Fe (II) pode ser facilmente regenerado em uma reação que envolve, primeiramente, uma reação de transferência de carga entre o ligante e o metal Fe (III), sendo que o ligante pode ser qualquer base de Lewis capaz de formar um complexo com o íon férrico (OH \cdot , H₂O, HO₂ \cdot , Cl \cdot , R-COO \cdot , R-OH, R-NH₂, etc.). O radical formado dependerá da natureza do ligante (GARREL *et al.*, 2006; MALATO *et al.*, 2009). As reações abaixo representam a regeneração do Fe (II) na presença de alguns ligantes comuns, sendo a reação 12 a forma geral das reações 13 a 15.



O ligante influencia fortemente as propriedades do complexo férrico, inclusive no comprimento de onda de absorção da radiação, sendo que o pH influencia no tipo de ligante formado. O pH ácido, em torno de 2,8, é postulado como pH ideal para as reações de Fenton homogêneo, pois nesse pH não ocorre precipitação de ferro e a espécie predominante em solução é $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, o complexo férrico de maior fotoatividade formado em meio aquoso (MALATO *et al.*, 2009). Rodrigues-Silva e colaboradores (2013) investigaram a degradação do agente bactericida Flumequina pelos processos Fenton e foto-Fenton. Os autores observaram uma rápida degradação da Flumequina por processo Fenton nos 15 primeiros minutos de reação, sendo que após esse período a reação cessou. Com o processo foto-Fenton, a reação ocorreu rapidamente nos primeiros 15 minutos, e lentamente a partir do término dessa primeira etapa. Com o processo foto-Fenton a concentração da Flumequina sofreu redução de 86% após 15 minutos de tratamento, enquanto que para o processo Fenton a redução observada foi de 40 %.

A redução na velocidade de reação e a maior eficiência observada para os processos Fenton com incidência de radiação podem ser explicadas por meio da análise das reações pelas quais esses processos ocorrem. O radical hidroxila é gerado como resultado da interação entre o H_2O_2 e o íon ferroso, causando a oxidação do Fe(II) para Fe(III), sob condições de catálise ácida. Sendo assim, a velocidade da reação diminui devido o consumo de Fe(II) e de H_2O_2 , e à lenta redução do Fe(III) para Fe (II). O processo foto-Fenton é mais eficiente devido à fotorredução do íon férrico pela radiação ultravioleta. Se o H_2O_2 for completamente consumido a reação será interrompida (ROZAS *et al.*, 2010).

A reação de Fenton pode ser conduzida tanto homogênea quanto heterogeneamente, sendo que em ambos os processos o sítio ativo consiste em íons de ferro que agem como catalisador na quebra da molécula de H_2O_2 . No Fenton homogêneo as alterações químicas dependem apenas da interação entre os reagentes de Fenton e a substância a ser degradada. Entretanto, no Fenton

heterogêneo, etapas físicas somadas às alterações químicas ocorrem na superfície do catalisador, em sítios ativos onde a adsorção dos reagentes é limitada por transferência de massa. Portanto, as características da superfície do catalisador, tais como a porosidade, têm influência na velocidade, eficiência e estabilidade da reação (SOON e HAMEED, 2011).

O Fenton homogêneo é ativado pelos sítios ativos, que podem ser tanto Fe (II) quanto Fe (III), sendo que os processos empregando Fe(III) são denominados *like* – Fenton. Já os sítios ativos no Fenton heterogêneo são superfícies de íons ferro existentes em múltiplas formas, tais como $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, Fe-policátion, Fe_2O_3 (hematita) e $\alpha\text{-FeOOH}$ (goetita).

A reação de Fenton homogênea possui eficácia conhecida, sendo aplicada em diversas estações de tratamento, como em indústrias químicas para remoção de pesticidas, indústrias farmacêuticas para remoção de antibióticos e em curtumes (BARBUSINSKI e FILIPEK, 2001; BADAWY, WAHAAB e KALLINY, 2009; SCHRANK *et al.*, 2005).

Porém, o Fenton homogêneo possui limitações e implicações que além de aumentar o custo do processo, também dificultam a aplicação em larga escala, tais como: a necessidade de neutralizar o efluente após a etapa de Fenton; o alto consumo de H_2O_2 ; a necessidade de operar em limitada faixa de pH (2,0 – 3,0) e a perda de ferro para o meio ambiente, na forma de lodo gerado após a neutralização do efluente. Essa última limitação acaba por comprometer a aplicação do Fenton homogêneo em diversos países nos quais as legislações e normas de proteção ambiental são rígidas quanto à máxima concentração de ferro permitida em efluentes, como, por exemplo, nos países da União Européia, onde o limite é de 2 mg L^{-1} (CAO *et al.*, 2009; SOON E HAMEED, 2011). No Brasil, esse limite é de 15 mg L^{-1} , sendo regulamentado pela resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) .

Para contornar os problemas envolvendo o controle do pH do meio, e a concentração de ferro em efluentes alguns autores passaram a investigar a utilização de catalisadores de ferro imobilizado em Fenton heterogêneo.

2.1.2. Catalisadores empregados em sistemas Fenton heterogêneos

Os catalisadores de Fe imobilizado são facilmente separados da fase líquida, não são corrosivos e são praticamente inócuos no meio ambiente (TAO *et al.*, 2008; SOON e HAMEED, 2011). Uma vez que apresentam o ferro ligado ou adsorvido em sua estrutura, são capazes de evitar ou reduzir a formação de precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, até mesmo em pH neutro (LEE e LEE, 2010; HASSAN e HAMEED, 2011). Os catalisadores mais empregados são as zeólitas de ferro substituído, argila com ferro intercamadas e minerais de óxido de ferro, onde as espécies de ferro são imobilizadas em poros/intercamadas ou dentro da estrutura do catalisador (LIANG *et al.*, 2013). Dentre esses catalisadores, os obtidos a partir de materiais naturais, como os biopolímeros quitosana e alginato, zeólitas e argilas têm sido amplamente empregados devido ao baixo custo e elevada disponibilidade.

2.1.2.1. Óxidos de ferro empregados em sistemas Fenton heterogêneos

Nos últimos anos, muitas formas imobilizadas de ferro têm sido propostas para a aplicação de processos Fenton em fase heterogênea, com destaque para o uso de suportes a base de argilas, zeólitas, carvão ativado, alumina e sílicas, dentre outros (SOON e HAMEED, 2011; NAVALON e GARCIA, 2010). Embora formas ferrosas e férricas sejam utilizadas no preparo destes catalisadores, normalmente cercando-se de todos os cuidados para evitar processos de oxidação, grande parte da ação catalítica tem sido associada à presença de óxidos férricos, os quais são formados durante o tratamento térmico dos materiais (HERNEY-RAMIREZ e MADEIRA, 2010).

Dentre os óxidos de ferro mais empregados como catalisadores em processos Fenton, destacam-se a goetita e a hematita. A goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é um oxi-hidróxi de ferro que possui estrutura ortorrômbica com cada íon de Fe^{3+} coordenado com três O^{2-} e três OH^- , formando octaedros. É antiferromagnética e termicamente estável, mas se aquecida pode originar hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A hematita apresenta célula unitária hexagonal formada por lâminas de octaedros

compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe^{3+} coordenados a O^{2-} , e o restante arranjado regularmente. É muito estável e fracamente ferromagnética à temperatura ambiente. A estrutura cristalina desses óxidos é apresentada na Figura 1 (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

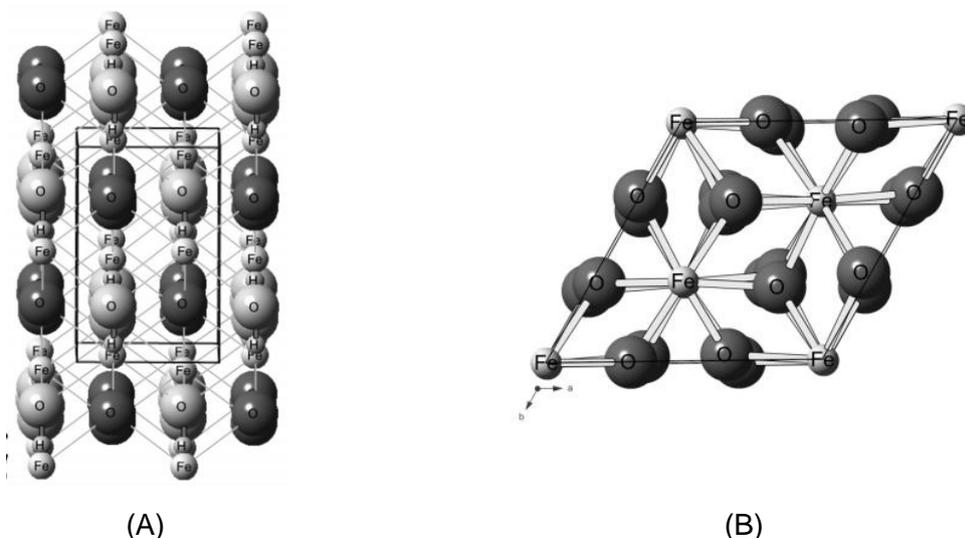


FIGURA 1. ESTRUTURA CRISTALINA DE (A) GOETITA E (B) HEMATITA.
FONTE: OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013.

A decomposição do H_2O_2 por óxidos puros, como a goetita e a hematita, foi estudada em ampla faixa de pH. Em meio ácido, o processo é aparentemente controlado pelo ciclo de oxidação-redução do ferro superficial ou dissolvido. Em pH neutro a contribuição do Fe solúvel é menor, devido a baixa solubilidade do Fe(III). Assim, em pH próximo a neutralidade, a decomposição do H_2O_2 é catalisada na superfície dos óxidos (HERNEY-RAMIREZ E MADEIRA, 2010).

A decomposição do H_2O_2 iniciada na superfície de um catalisador foi descrita como uma reação em cadeia por Haber e Weiss em condições ácidas. A oxidação de substâncias orgânicas durante a decomposição do H_2O_2 foi atribuída à produção do radical $\cdot\text{OH}$ proveniente da reação do H_2O_2 com o ferro superficial, conforme apresenta a Figura 2 e o mecanismo a seguir (PHAM *et al.*, 2009).

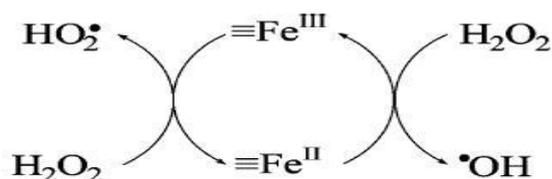
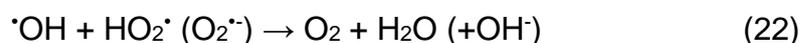
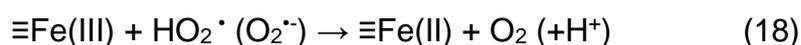
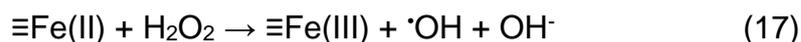
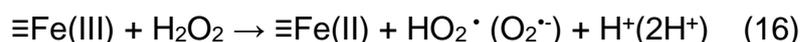


FIGURA 2. MECANISMO HABER-WEISS PARA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO
 FONTE: PHAM *ET AL.*, 2009.



Em pH neutro, a aplicação dos sistemas óxido de ferro/ H_2O_2 para oxidação de contaminantes é limitada devido à baixa eficiência estequiométrica na produção de oxidantes, geralmente atribuída à geração de $\bullet\text{OH}$ nas áreas da superfície dos óxidos que não são acessíveis aos contaminantes, como nos casos em que ocorre sequestro de radical $\bullet\text{OH}$ pela superfície do óxido.

A decomposição do H_2O_2 na superfície de óxidos de ferro também pode ocorrer via mecanismo não radicalar, no qual o H_2O_2 é diretamente convertido em O_2 e H_2O por uma série de reações de transferência de dois elétrons, conforme apresenta a Figura 3 e na sequência de reações apresentadas a seguir. Neste mecanismo, a principal reação envolve a transformação de H_2O_2 em O_2 e H_2O sem formação de $\bullet\text{OH}$ (PHAM *et al.*, 2009).

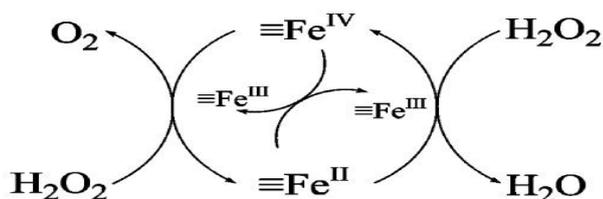
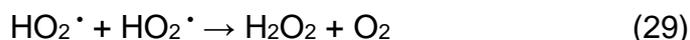
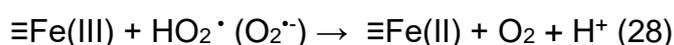


FIGURA 3. MECANISMO DE REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO SEM PRODUÇÃO DE RADICAL HIDROXILA
 FONTE: PHAM *ET AL.*, 2009.

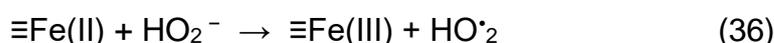
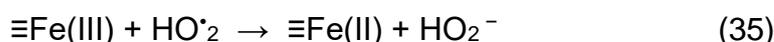
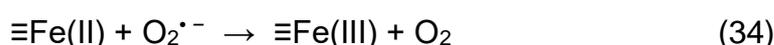
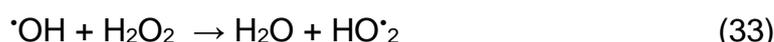
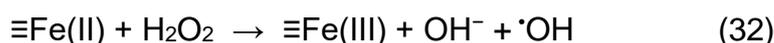


Matta e colaboradores (2007) investigaram a atividade de diferentes óxidos de ferro para degradação de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) por processo Fenton. Os óxidos avaliados foram ferrihidrita, hematita, goetita, lepidocrocita e magnetita, além de pirita. Os autores concluíram que a forma mineral de ferro com maior atividade catalítica é a pirita (FeS₂). Em pH 3, os óxidos férricos hematita, goetita, lepidocrocita e ferrihidrita não foram capazes de degradar o TNT. Para esses óxidos, a concentração de ferro medida em solução foi abaixo de 2 μmol L⁻¹ (0,1 mg L⁻¹), evidenciando a baixa solubilidade dos mesmos nestas condições. Devido a outros autores terem degradado compostos clorados utilizando processo Fenton heterogêneos com goetita em pH ácido (KWAN e VOELKER, 2004), Matta e colaboradores (2007) assumiram que o TNT não é adsorvido no catalisador em pH 3, o que faz com que a oxidação não ocorra.

Pirita e magnetita, minerais de Fe(II) suportado, foram mais eficientes do que os óxidos metálicos para degradação do TNT, evidenciando a maior atividade catalítica do Fe(II) se comparado ao Fe(III). Com a magnetita, 85 % do TNT foi removido após 6h de tratamento, enquanto que a pirita degradou completamente o TNT após 30 minutos. Fe (II) foi medido em solução antes e após a adição de H₂O₂. Para a magnetita, a concentração de Fe(II) medida foi de 0,16 mmol L⁻¹ (9 mg L⁻¹) antes da adição de H₂O₂ e de 0,24 mmol L⁻¹ (13 mg L⁻¹) após a adição de H₂O₂.

Para a pirita esses valores foram de 0,92 (51 mg L⁻¹) e 1,38 mmol L⁻¹ (77 mg L⁻¹), respectivamente. Assim, o estado de oxidação do Fe e sua dissolução são fatores que influenciam na oxidação do TNT catalisada por minerais.

O mecanismo proposto para oxidação catalítica em minerais férricos é apresentado nas reações a seguir (MATTA *et al.*, 2007):



Nos catalisadores minerais a reação principal ocorre primeiramente na superfície do catalisador. Em pH abaixo de 4, a reação subsequente ocorre em solução, propagada pela dissolução de íons de ferro promovida por prótons. Se apenas Fe (III) está originalmente presente, Fe (II) é gerado pelas reações (30) e (31), iniciando as reações de oxidação.

Che e Lee (2011) avaliaram a degradação dos compostos alifáticos clorados tetracloreto de carbono (CT), como representante da classe dos alcanos, e tricloroetileno (TCE), como representante dos alcenos, por Fenton heterogêneo em suspensão de pirita. Por meio da adição de 2-propanol (consumidor de $\bullet\text{OH}$), os autores investigaram os possíveis mecanismos da reação do processo Fenton para degradação de CT e TCE. A adição de 2-propanol ao sistema Fenton com pirita inibiu a degradação de TCE, que passou de 99% a 15%, enquanto que a degradação de CT foi promovida, passando de 80 a 91% de remoção. Esses resultados sugerem que a degradação de TCE é dependente dos radicais hidroxila, mas que essa dependência não é observada para a oxidação de CT.

Os mesmos autores também compararam a eficiência de processos Fenton homogêneo e heterogêneo em pH 3, na degradação de CT, utilizando suspensão de pirita como catalisador heterogêneo. Por meio do processo Fenton em pirita, 93% de CT foi degradado em 140 minutos, enquanto que, no mesmo tempo, empregando-se

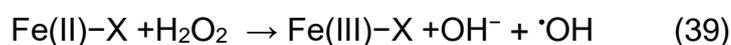
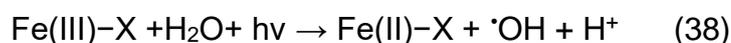
Fenton homogêneo a remoção observada foi de 52% e 15%, para Fenton realizado com Fe(II) e Fe(III), respectivamente. Os autores atribuíram a maior remoção de CT no Fenton com pirita à menor concentração de íons Fe em solução, se comparada à dos sistemas homogêneos. Após os 140 minutos de reação, a concentração de íons Fe no sistema com pirita foi de $1,07 \text{ mmol L}^{-1}$, dez vezes inferior à observada no sistema Fenton homogêneo com Fe(II), $10,69 \text{ mmol L}^{-1}$. A lenta dissolução de íons Fe na pirita evita o consumo abrupto de radicais produzidos no processo Fenton, levando a um aumento contínuo na degradação de CT.

2.1.2.2 Ferro imobilizado em Sílica

Liu e colaboradores (2009) avaliaram a degradação de poliacrilamida por catalisador de Fe(III) suportado em SiO_2 . O catalisador foi preparado a partir de dois métodos baseados na impregnação de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e FeSO_4 em sílica gel, sendo um dos métodos realizado em meio básico. A quantidade de ferro no catalisador Fe(III)- SiO_2 foi verificada por meio de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). As espécies de ferro também foram analisadas por meio de difração de raios X (DRX) e espectroscopia foto eletrônica por raios X (XPS). Foi observada uma maior proporção de Fe na síntese do catalisador realizada com adição de base, pois quanto maior a proporção OH^-/Fe , maior a formação de espécies de elevada massa molar, que são mais facilmente absorvidas na sílica. A técnica de DRX não foi capaz de detectar a presença de óxidos de ferro devido ao elevado caráter amorfo da sílica. A técnica de XPS indicou a presença de Fe(III) em todas as sínteses, além da presença de oxigênio quimissorvido proveniente da rede de SiO_2 , Fe_2O_3 e água. Após a irradiação do catalisador Fe(III)- SiO_2 por lâmpada UV em fotoreator, os autores confirmaram a presença de Fe(II)- SiO_2 , indicando que o Fe(III) da superfície do catalisador é reduzido a Fe(II) no processo de irradiação. Para isso, os autores empregaram a técnica de complexação do Fe(II) com fenantrolina para formação de $[\text{Fe}(1,10\text{-fenantrolina})]^{2+}$, seguida por análise em espectroscopia de reflectância difusa em ultra violeta-visível (UV-vis-DRS). A redução do Fe(III) para Fe(II) após irradiação também foi comprovada por meio de análise por XPS.

Na presença do catalisador Fe(III)- SiO_2 , H_2O_2 e UV, a concentração de poliacrilamida (PAM) foi reduzida em 94 % após 90 minutos de tratamento. O mecanismo proposto por Liu e colaboradores (2009) para degradação de PAM,

considera a redução do Fe(III) a Fe(II) na superfície do catalisador, seguida da decomposição do H₂O₂ para gerar $\cdot\text{OH}$, conforme apresentam as reações a seguir, onde X representa a superfície do catalisador Fe(III)-SiO₂:



Pham e colaboradores (2009) prepararam óxidos de ferro mistos, suportados em sílica e alumina. Os óxidos sintetizados mostraram-se eficientes catalisadores da decomposição de H₂O₂, sendo posteriormente aplicados a degradação de fenol em pH neutro. A eficiência estequiométrica do óxido de ferro em sílica, definida como o número de mols de fenol oxidado por mol de H₂O₂ consumido, mostrou-se superior à dos catalisadores hematita, goetita e FeOOH amorfo. O melhor resultado foi obtido com emprego do óxido de ferro em sílica e alumina, cuja eficiência estequiométrica superou em 80 vezes à dos outros catalisadores de óxido de ferro. O aumento na geração de espécies oxidantes foi atribuído à interação do Fe com o Al e com o Si, capaz de alterar os processos redox que ocorrem na superfície do catalisador, favorecendo a produção de oxidantes fortes durante a decomposição do H₂O₂.

Os mecanismos pelos quais os óxidos de ferro suportados em sílica e alumina atuam durante a catálise, de modo a aumentar a eficiência dos processos, não foram completamente elucidados. Algumas explicações envolvem a menor capacidade da sílica em agir como sequestrante de $\cdot\text{OH}$ se comparada às superfícies de outros óxidos; a maior produção de espécies oxidantes devido à melhor dispersão do ferro na superfície e a atuação da alumina como ácido de Lewis na redução do Fe(III) à Fe(II) por H₂O₂.

2.1.2.3 Ferro imobilizado em Quitosana

Recentemente a quitosana tem atraído a atenção de pesquisadores, sendo aplicada como agente quelante natural de catalisadores químicos (LEE E LEE, 2010; NGAH; GHANI; KAMARI, 2005). A quitosana é preparada a partir da desacetilação da quitina, polímero natural extraído do exoesqueleto de crustáceos, mariscos, camarões e caranguejos, sendo o segundo biopolímero mais abundante depois da celulose (NGAH; GHANI; KAMARI, 2005). A quitosana bruta é facilmente dissolvida na maioria dos ácidos minerais e oxidada por $\cdot\text{OH}$ no processo de Fenton. A estabilidade e não reatividade com os radicais $\cdot\text{OH}$ é obtida por meio de processos de reticulação, por exemplo, pela reação entre a quitosana e o gluteraldeído, via formação de grupamento imina ($-\text{C}=\text{N}-$) entre a amina da quitosana e o aldeído do gluteraldeído. A reticulação diminui a disponibilidade de grupos amina, que são os sítios de ligação para formação de complexos com Fe(II) , porém aumenta a resistência da quitosana frente a degradações químicas (LEE E LEE, 2010).

A Figura 4 apresenta a estrutura da quitosana reticulada com alginato, bem como uma das primeiras possíveis etapas de uma reação de Fenton.

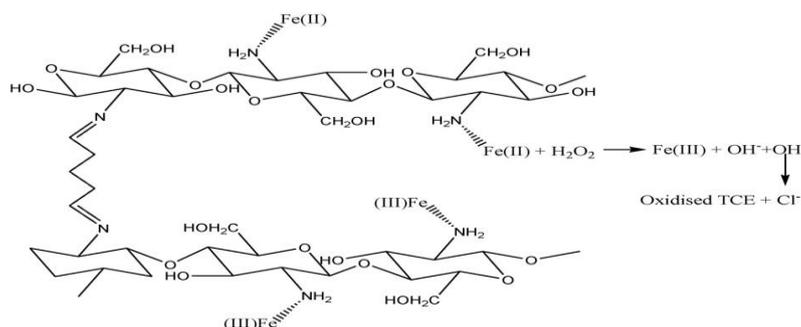


FIGURA 4. ESTRUTURA DA QUITOSANA RETICULADA COM ALGINATO DURANTE PROCESSO DE FENTON HETEROGÊNEO. FONTE: LEE E LEE, 2010

Lee e colaboradores (2010) sintetizaram quitosana (QT) reticulada com alginato (GLA) fortificada com Fe(II) , na forma de suspensão denominada Fe(II)-CS/GLA . Essa suspensão foi utilizada para o estudo da degradação de tricloroetileno (TCE) por Fenton heterogêneo em pH 7. Análises de XPS indicaram que o Fe presente na estrutura do Fe(II)-QT/GLA era composto por 34,87 % de Fe(II) e 65,13 % de Fe(III) . Após 5 horas de reação foi observada a degradação de 95% do TCE, o que indica que o TCE é degradado por meio dos radicais hidroxila

formados no sistema Fe(II)-QT/GLA/H₂O₂. Em contrapartida, apenas 50 % do TCE foi degradado em um sistema de Fe(II)/QT bruta, enquanto que no sistema Fenton convencional (Fe(II)/H₂O₂) não se observou degradação significativa.

Ngah e colaboradores (2005) estudaram o efeito da adsorção de Fe(II) e Fe(III) em esferas de quitosana reticuladas com gluteraldeído. Foi observado que a adsorção dos íons de ferro é favorecida com o aumento do pH, pois em pH ácido a protonação dos grupamentos amino (NH₃⁺) reduz a disponibilidade dos sítios para adsorção do Fe. Porém, em pH acima de 7 tanto Fe(II) como Fe(III) precipitam e não são adsorvidos nas esferas de quitosana. Assim, a máxima eficiência de adsorção ocorreu em pH 5 e 3, para Fe(II) e Fe(III), respectivamente.

Tao e colaboradores (2008) utilizaram microcápsulas de ferro imobilizado para degradação dos corantes Rodamina B (RdB) e Laranja de Acridina (AO). As microcápsulas foram sintetizadas utilizando a técnica de layer-by-layer (LbL), um método de montagem baseado na atração entre polieletrólitos de cargas opostas adsorvidos sobre partículas coloidais, seguida pela remoção do núcleo estrutural. Os polieletrólitos empregados foram a quitosana e o alginato de sódio, que formaram o invólucro no qual o ferro foi posteriormente depositado. Os autores observaram que, sob determinadas condições, os corantes são capazes de permear as paredes das microcápsulas, concentrando-se dentro delas. Assim, na presença de radiação e dos reagentes de Fenton (Fe³⁺/H₂O₂), as microcápsulas agiram como microrreatores. O corante RdB foi completamente degradado em 90 minutos em pH 2,7 e 140 minutos em pH 6,0; enquanto que para o AO os tempos para degradação completa foram de 70 e 120 minutos, em pH 2,7 e 6,0, respectivamente.

2.2. CONTROVÉRSIAS NAS REAÇÕES DE FENTON

A reação de Fenton foi inicialmente observada há mais de 110 anos e desde os anos 60 tem sido amplamente empregada no tratamento de efluentes industriais. Entretanto, o mecanismo pelo qual a reação de Fenton ocorre ainda não foi completamente elucidado. Sabe-se que esse sistema é baseado na formação de radicais fortemente oxidantes, capazes de degradar com eficácia diversos contaminantes e moléculas de interesse. Porém, a natureza dessas espécies

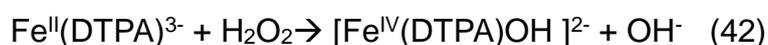
oxidantes ainda é motivo de discussão e gera controvérsias na literatura (BARBUSINSKI, 2009).

Estudos dos mecanismos pelos quais as formas imobilizadas de ferro promovem a ativação do H_2O_2 indicam a possibilidade da geração da espécie oxidante Fe(IV) . Esse mecanismo surgiu em paralelo com a teoria de Haber e Weiss para explicação da decomposição do H_2O_2 , sendo inicialmente proposto por Bray e Gorin em 1932, fundamentando-se na oxidação de espécies de Fe(II) à espécies Fe(IV) sem a formação do $\cdot\text{OH}$, conforme a reação a seguir:

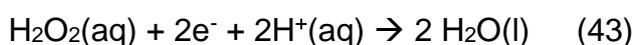


Pouco se sabe a respeito desse oxidante quando presente na superfície de catalisadores, porém, segundo a literatura, espécies contendo Fe(IV) são menos reativas do que o $\cdot\text{OH}$ e não reagem apreciavelmente com compostos aromáticos (KEENAN e SEDLAK, 2008).

As evidências experimentais desse mecanismo são essencialmente baseadas na decomposição do H_2O_2 na presença de espécies sequestrantes de $\cdot\text{OH}$, tal como o álcool terc-butílico. Rahhal e Richter (1988) avaliaram a decomposição de H_2O_2 por Fe(II) quelado com penta acetato de dietileno triamina (DTPA) na presença de sequestrantes de $\cdot\text{OH}$, observando que a reação ocorre sem a formação dessa espécie radicalar. O mecanismo proposto para essa reação é mostrado abaixo:



A formação de espécies de Fe(IV) é comumente observada nos sistemas biológicos, onde peroxidases com grupo heme catalisam a redução do peróxido de hidrogênio nocivo, conforme a reação a seguir.



Essas peroxidases são importantes exemplos de intermediários de Fe(IV) que podem ser isolados e caracterizados. A Figura a seguir mostra o sítio ativo da citocromo c peroxidase da levedura, e indica como o peróxido de hidrogênio é manipulado durante o ciclo catalítico (SHRIVER e ATKINS, 2008).

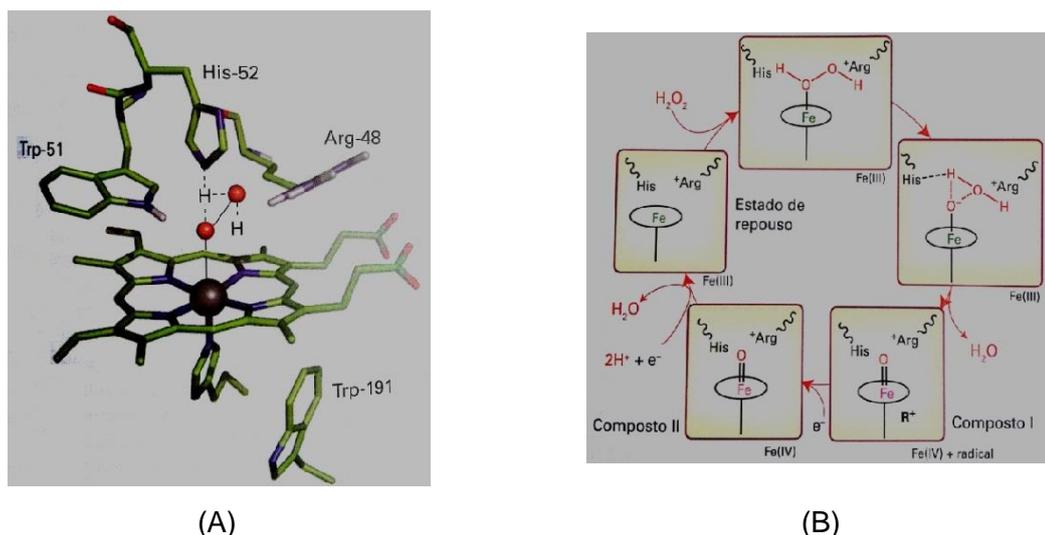


FIGURA 5. (A) REPRESENTAÇÃO DO SÍTIO ATIVO DA CITOCROMO C PEROXIDASE E (B) CICLO CATALÍTICO DO H_2O_2 NO QUAL OCORRE A FORMAÇÃO DA ESPÉCIE DE Fe(IV) FONTE: SHRIVER E ATKINS, 2008.

Embora muito empregados na determinação dos mecanismos da reação de Fenton, os sequestrantes de radical hidroxila podem gerar erros de interpretação, caso a espécie formada após a reação com o $\cdot\text{OH}$ seja capaz de promover outras reações (LLOYD *et al.*, 1996).

Por meio de análises de ressonância de spin eletrônico (RSE) e de experimentos empregando etanol como sequestrante de radical hidroxila, Tao e colaboradores (2008) avaliaram a contribuição desses radicais em reações *like-Fenton* para degradação de corantes realizada com microcápsulas de Ferro em matriz de alginato e quitosana. Os autores observaram que em meio ácido ocorre a formação de radicais hidroxila, responsáveis pela oxidação dos corantes. Entretanto, em meio neutro a presença de radicais hidroxila não foi constatada, e a oxidação foi atribuída a radicais do tipo $\cdot\text{OOH}/\text{O}_2^{\cdot-}$ (radicais hidroperoxil e superóxido).

Smith e colaboradores (2004) avaliaram as espécies responsáveis pela degradação de tetracloreto de carbono por meio de processos de Fenton, concluindo que os radicais hidroxila não participam da reação. Os autores atribuíram a degradação desse contaminante a processos redutivos mediados por $\text{O}_2^{\cdot-}$. Neste trabalho, assim como em outros presentes na literatura, a formação de outras espécies radicalares e iônicas diferentes do $\cdot\text{OH}$, tais como $\text{HO}\cdot_2$, $\text{HO}_2^{\cdot-}$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$, é mencionada como a principal rota de degradação de contaminantes (SMITH; TEEL; WATTS, 2004; WANG, 2008; ARAUJO *et al.*, 2011)

2.3 ANÁLISE DA CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

A cinética química estuda as velocidades das reações químicas, bem como os fatores que as influenciam, a fim de explicar o comportamento de sistemas macroscópicos por meio da visualização teórica do comportamento das moléculas. Sendo assim, o estudo da cinética é muito importante no estabelecimento do mecanismo das reações (FORMOSINHO, 1983).

Dentre os estudos realizados no campo da cinética destacam-se os estudos de leis de velocidade e determinação de ordens de reação. As leis de velocidade relacionam a velocidade das reações com as concentrações das espécies reagentes por meio de equações diferenciais. A ordem de uma reação é fornecida pela soma dos expoentes que afetam as concentrações dos reagentes na lei de velocidade.

As ordens de reações e as constantes de velocidade são específicas para cada reação e podem ser determinadas por meio de dados experimentais, como o ajuste do perfil das curvas de concentração em função do tempo às equações das leis de velocidades integradas. Essas equações são obtidas matematicamente considerando-se a derivada da concentração de um reagente sobre a derivada do tempo de reação, sendo fornecidas na tabela a seguir (SOUZA, 2013; WRIGHT, 2004):

TABELA 1. EQUAÇÃO DAS LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS

Ordem Zero	$[A] = [A]_0 - kt$
Primeira Ordem	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$
Segunda Ordem	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

Onde: $[A]$ é a concentração do reagente A; k é a constante de velocidade da reação e t o tempo.

Fonte: SOUZA, 2013

Identifica-se uma reação de ordem zero quando a $[A]$ varia linearmente com o tempo, ou seja, o gráfico de $[A]$ vs. t é uma reta de inclinação igual a $-k$. Já em uma reação de primeira ordem, a concentração do reagente A decai exponencialmente com o tempo. Assim, o logaritmo natural da concentração de A, $\ln[A]$, varia linearmente com o tempo, e o gráfico de $\ln[A]$ vs. t é uma reta com inclinação igual a $-k$. Em uma reação de segunda ordem, a concentração do reagente A decresce

rapidamente nos primeiros instantes da reação, mas depois é alterada mais lentamente quando comparada a uma reação de primeira ordem com a mesma velocidade inicial. Neste caso, o gráfico de $1/[A]$ vs. t é uma reta com inclinação igual a k (SOUZA, 2013).

As reações de Fenton são geralmente descritas por equações de velocidade de pseudo-primeira ordem, devido à concentração de radicais hidroxila ser considerada constante por estar em excesso. Assim, a constante de velocidade da reação depende da concentração inicial de ferro e de peróxido de hidrogênio, bem como da concentração de espécies sequestrantes de radicais formadas no decorrer da reação, que por sua vez depende da concentração inicial do substrato (RAMIREZ, et al., 2009; KHAMARUDDIN et al., 2011). A equação que rege a velocidade de degradação de um composto X poderia ser escrita como:

$$\frac{d[X]_{aq}}{dt} = -k_X [X]_{aq} [^{\bullet}OH]$$

Onde, $[X]$ é a concentração do composto X; t é o tempo em que a concentração de X é monitorada; k_X é a constante de velocidade de degradação de X e $[^{\bullet}OH]$ a concentração de radicais hidroxila.

Esta equação descreve uma reação de segunda ordem, dependente das concentrações de X e de $^{\bullet}OH$. Porém, como é admitido um excesso de radicais $^{\bullet}OH$, os termos k_X e $[^{\bullet}OH]$ tornam-se uma única constante, então chamada constante de velocidade de degradação aparente (k_{app}), que descreve uma lei de velocidade de pseudo-primeira ordem (LEWIS *et al.*, 2009):

$$[X]_{aq} = [X_0]_{aq} \times \exp(-k_{app} \times t)$$

Por meio do ajuste a equações de velocidade de pseudo-primeira ordem, Khamaruddin e colaboradores (2011) avaliaram o efeito do pH e da temperatura na degradação de diisopropanolamina (DIPA) por processo de Fenton, observando um aumento na constante de velocidade quando a temperatura foi aumentada de 30 a 60 °C, e no pH de 2,5. Os coeficientes de correlação lineares empregados para avaliar o ajuste das reações às equações de pseudo-primeira ordem variaram de 0,80 a 0,98, sendo que o aumento no pH foi o principal responsável por ocasionar

desvios na linearidade.

Lewis e colaboradores (2009) avaliaram a cinética de decomposição de H_2O_2 durante a degradação de tricloroetileno (TCE) por reações de Fenton empregando complexos ferrosos e férricos de citrato. Quando Fe^{2+} foi empregado, a decomposição do peróxido foi muito rápida. Entretanto, quando o Fe^{3+} foi utilizado, a decomposição foi lenta e linear, indicando uma cinética de reação de ordem zero.

2.4 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS

O planejamento fatorial é uma ferramenta quimiométrica que tem sido amplamente empregada para otimização de reações de Fenton (ZHANG *et al.*, 2009; ARSLAN-ALATON *et al.*, 2010). O uso de dessa ferramenta possibilita (PEREIRA FILHO, 2015):

- Observar interações sinérgicas ou antagônicas entre variáveis;
- Prever respostas de um sistema em condições que não foram testadas experimentalmente;
- Otimizar a resposta de um sistema.

A resposta de um sistema é influenciada por fatores. Certo número de fatores F_1, F_2, \dots, F_k , atua sobre o sistema e gera as respostas R_1, R_2, \dots, R_k . Assim, o sistema se comporta como uma função desconhecida que opera sobre as variáveis de entrada (os fatores) gerando as respostas. A primeira etapa de um planejamento consiste em definir quais os fatores e as respostas de interesse. Geralmente os fatores são variáveis controláveis pelo experimentador, podendo ser qualitativos, como tipo de catalisador, ou quantitativos, como temperatura da reação.

Na realização de um planejamento fatorial completo, o experimentador seleciona entre duas a quatro variáveis para serem testadas em dois níveis, denominados de nível alto e nível baixo. Se duas variáveis são testadas em dois níveis o planejamento é dito 2^2 e quatro experimentos são necessários. Desta forma, o número de experimentos aumenta exponencialmente com o aumento no número de variáveis. Assim, com 3, 4 e 5 variáveis são necessários 8, 16 e 32 experimentos, respectivamente.

Posteriormente, uma matriz de planejamento deve ser construída, estabelecendo ensaios com todas as combinações possíveis entre os níveis dos fatores escolhidos. Após a realização dos ensaios e obtenção das respostas, definem-se quais as variáveis importantes para o sistema, calculando-se os efeitos. Os efeitos são calculados por meio da subtração entre a média das respostas obtidas quando a variável analisada está no nível baixo com a média das respostas obtidas quando a variável encontra-se no nível alto.

A significância dos efeitos pode ser obtida de várias maneiras. É usual comparar os valores dos efeitos com o valor da estimativa da variância dos ensaios realizados em replicata multiplicado pelo valor t de Student, que infere a porcentagem de confiança. Assim, o efeito será significativo se apresentar maior magnitude do que a estimativa da variância das respostas multiplicada pelo valor de t (PEREIRA FILHO, 2015; BARROS NETO, 2010).

No decorrer deste trabalho o planejamento fatorial de experimentos permitiu a otimização das reações de Fenton e a avaliação das variáveis que influenciaram nos processos de lixiviação de ferro dos catalisadores sólidos, permitindo elucidar alguns aspectos do mecanismo das reações de Fenton heterogêneas.

3 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho consistiu na caracterização de mecanismos heterogêneos e homogêneos em processos Fenton assistidos por formas imobilizadas de ferro.

Em função deste objetivo geral, surgiram as etapas salientadas a seguir:

- Caracterização de processos Fenton em fase homogênea, em relação à degradação de um substrato padrão (corante).
Sistemas: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton), $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton-*like*), $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (foto-Fenton) e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (foto-Fenton-*like*)
- Caracterização de processos Fenton em fase heterogênea, em relação à degradação de um substrato padrão (corante).
Sistemas: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton-*like*), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (foto-Fenton-*like*)
- Síntese e caracterização de catalisadores suportados contendo Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe_2O_3 .
Suportes: quitosana; sílica.
- Caracterização de processos Fenton em fase heterogênea, utilizando-se catalisadores suportados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

Os corantes empregados como modelo foram o Azul Remazol Brilhante 19 (RB-19, C.I. 61200, DyStar) e a Rodamina-B (RdB), utilizados em solução aquosa de concentrações 20 e 50 mg L⁻¹. As estruturas destes corantes são apresentadas na Figura 6.

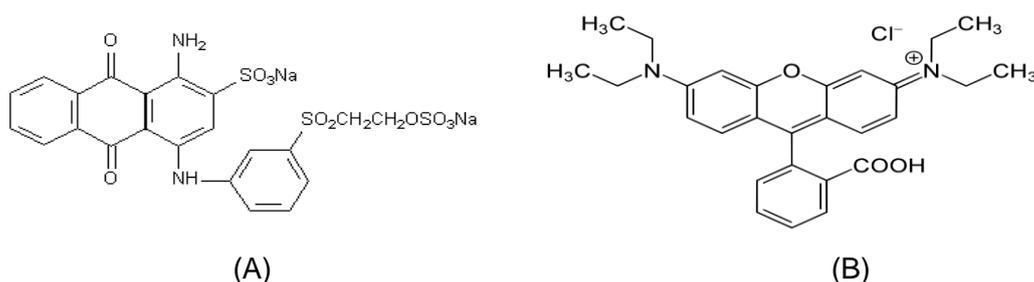


FIGURA 6. ESTRUTURA QUÍMICA DO CORANTE (A) AZUL REMAZOL BRILHANTE 19; (B) RODAMINA-B.

As soluções utilizadas nas reações Fenton e nas determinações de ferro e peróxido foram: Sulfato ferroso (Isofar, 99%) 1.000 mg L⁻¹, Sulfato férrico (Vetec, 99%) 1.000 mg L⁻¹, sulfato ferroso amoniacal (Isofar), peróxido de hidrogênio (Vetec, 30%) 107.000 mg L⁻¹, hidroquinona (Synth) 10 g L⁻¹, metavanadato de amônio (Isofar) 11,7 g L⁻¹, citrato de sódio (Synth) 25 g L⁻¹.

Para análise do teor de carbono orgânico total (TOC) as reações de Fenton foram interrompidas com solução de bissulfito de sódio (PROQUÍMICOS) 30% (m/v).

Álcool terc-butílico (Sigma-Aldrich) 100.000 mg L⁻¹ foi empregado como sequestrante de radicais hidroxila.

4.2. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO

Os estudos de degradação por processos Fenton foram conduzidos em reator fotoquímico convencional de bancada, equipado com refrigeração por água e agitação magnética. As reações de Fenton e foto-Fenton, homogêneas e heterogêneas, foram realizadas em pH, concentração de catalisador e H_2O_2 previamente otimizadas. O processo foto-Fenton foi realizado na presença de radiação UVA (320-400 nm), fornecida por lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, sem bulbo protetor original, inserida na solução por meio de um bulbo de vidro, conforme representado na Figura 7. Para todas as reações, alíquotas foram retiradas em tempo conveniente para análise de ferro solúvel, concentração de peróxido, absorção do corante e carbono orgânico total, sendo previamente filtradas em membrana com diâmetro de poro de 0,45 μm .

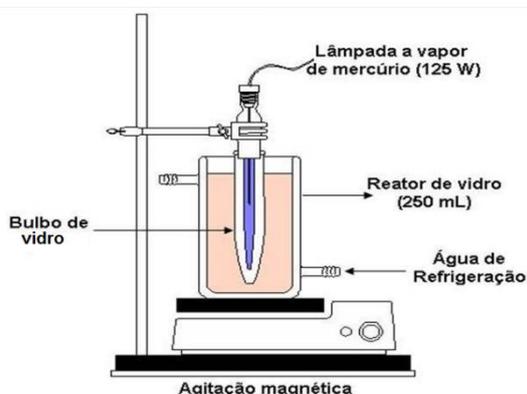


FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO DO REATOR UTILIZADO NO DECORRER DO TRABALHO.

4.3 SÍNTESE DOS CATALISADORES

A goetita (GT) foi sintetizada a partir de adaptações da síntese realizada por Hua e Yi (1997). Primeiramente adicionou-se lentamente, sob agitação e atmosfera de nitrogênio, uma solução de $FeSO_4$ 0,15 mol L^{-1} sobre solução de $NaOH$ 3,6 mol L^{-1} , mantendo-se a agitação por 40 minutos. Posteriormente, a solução foi submetida à aeração durante 3 h. Em seguida a solução foi aquecida à aproximadamente 60 $^{\circ}C$,

mantendo-se a aeração. O precipitado de goetita foi submetido à filtração à vácuo em membrana de acetato/celulose e lavagem com água ultra pura até pH 7. A goetita foi seca em dessecador a temperatura ambiente.

O preparo de formas ferrosas em matrizes de quitosana (QT) foi realizado de acordo com procedimentos descritos por Ngah *et al.* (2005). Para isso, a quitosana foi solubilizada em ácido acético e posteriormente gotejada em solução de hidróxido de sódio, formando esferas. As esferas foram reticuladas com glutaraldeído e então submetidas à adsorção de Fe(II) em pH 3, utilizando-se soluções de FeSO₄.

A síntese do catalisador imobilizado em sílica (Fe₂O₃-SiO₂) foi realizada com base no procedimento descrito por Hanna e colaboradores (2007), no qual sílica gel (SiO₂, Aldrich, 70-230 mesh) foi adicionada de solução de FeCl₃ até obtenção da razão Fe/Si 1:1, sob agitação a 60 °C, seguida por tratamento com NaOH até pH 7.

4.3.1. Caracterização dos catalisadores

GT, Fe₂O₃-SiO₂ e QT foram caracterizados por difração de raios X, utilizando-se um difratômetro Shimadzu (XRD-6000) com anti-catodo de cobre, K α λ = 1,5418 Å, operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, no intervalo de 2 θ de 10 a 80° com velocidade de coleta de 2 °/min. A difração de raios X foi empregada para identificação dos óxidos de ferro presente nos catalisadores, a partir da comparação dos difratogramas obtidos com dados da literatura.

A partir do difratograma calculou-se o tamanho médio dos cristalitos a partir da equação de Scherrer apresentada a seguir:

$$l = \frac{0,94 \lambda}{B \cos \theta}$$

Onde λ é o comprimento de onda (em nanômetros) da radiação incidente, B é a largura a meia altura do pico de maior intensidade (em 2 θ) e θ é o ângulo referente ao ponto de maior intensidade da banda (em radianos).

A caracterização também foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho, utilizando-se um espectrômetro Excalibur Bio-Rad (modelo STF

3500GX) com pastilhas de KBr (Vetec), na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho obtidos foram comparados aos dados da literatura, o que permitiu a identificação das bandas características de grupos funcionais presentes nos óxidos e nos suportes empregados (quitosana e sílica).

Análises de espectroscopia Raman foram feitas em espectrofotômetro Renishaw Raman Microprobe System 3000 acoplado à microscópio óptico com resolução espacial de 1 μm . Esta técnica foi utilizada como complemento da espectroscopia na região do infravermelho, para auxiliar na identificação dos óxidos sintetizados.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas em equipamento Mira FEG-SEM (TESCAN). As amostras foram preparadas pelo método *sputting* por plasma em equipamento QUORUM, modelo SC 7620, sendo recobertas com 8 nm de Pt/Au durante 2 minutos. As imagens obtidas foram utilizadas na descrição da morfologia dos catalisadores, enquanto que os espectros de EDS foram empregados na identificação da composição elementar dos mesmos.

Análises de Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram feitas em equipamento ESCA 3000 (VG Microtech), operando com pressão de 3×10^{-8} Pa, com radiação AlK α . Esta técnica foi empregada para identificação dos óxidos de ferro por meio da comparação com banco de dados do National Institute of Standards and Technology (NIST, 2014), bem como para determinação da composição em termos de porcentagem atômica dos elementos presentes nos catalisadores.

4.4 CONTROLE ANALÍTICO

4.4.1 Avaliação da degradação do corante

A degradação do corante modelo foi avaliada espectrofotometricamente, utilizando-se equipamento Varian Cary 50 e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. A degradação foi avaliada em função da redução da cor, medida no comprimento de onda de maior absorção, de 591 nm para o RB-19 e 562 nm para o

RdB. As curvas analíticas foram construídas para os dois corantes, sendo a do RB-19 avaliada na faixa de concentração de 10 a 50 mg L⁻¹ e a do RdB de 1 a 20 mg L⁻¹ (Figura 8 e Tabela 2). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados por meio das equações:

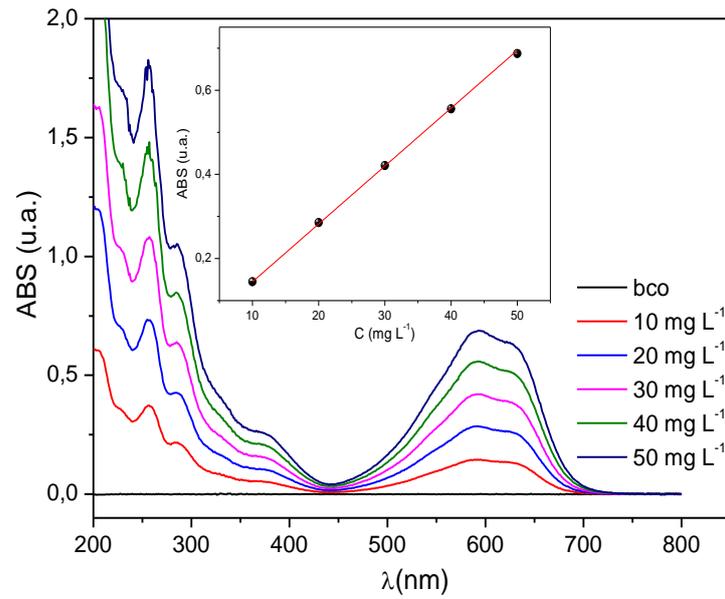
$$LD = \frac{3 \times S}{B} \quad LQ = \frac{10 \times S}{B}$$

Onde B representa o coeficiente angular da reta e S o desvio padrão do branco calculado a partir de dez medidas na região de maior absorção.

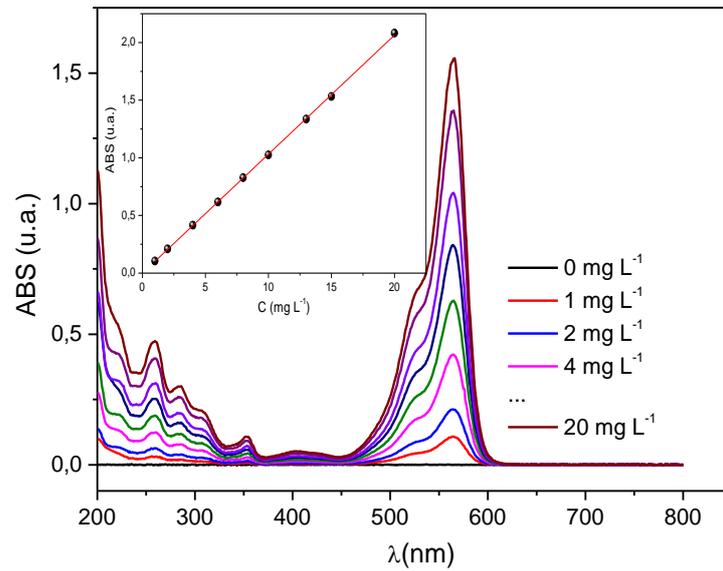
TABELA 2. PARÂMETROS DE MÉRITO DA ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO VISÍVEL PARA DETERMINAÇÃO DOS CORANTES RB-19 E RDB.

Determinação	Equação da Reta	R	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
RB-19 (10-50 mg L ⁻¹)	ABS = 7,23 x 10 ⁻³ + 1,37x 10 ⁻² x C	0,999	0,146	0,488
RdB (1- 20 mg L ⁻¹)	ABS = -7,95 x10 ⁻⁴ + 0,103 x C	0,999	0,0194	0,0647

A mineralização foi avaliada por medidas de carbono orgânico total em equipamento Shimadzu (TOC-VCPH). Curvas de calibração foram preparadas a partir de padrão de biftalato de potássio, cobrindo-se a faixa de 2 a 100 mg L⁻¹.



(A)



(B)

FIGURA 8. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO VISÍVEL DA CURVA ANALÍTICA OBTIDA PARA OS CORANTES (A) RB-19 E (B) RDB.

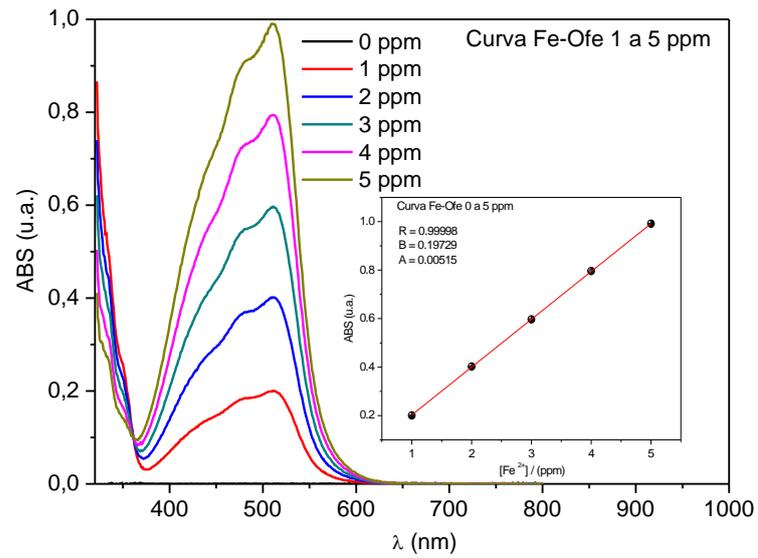
4.4.2. Peróxido de hidrogênio residual e determinação de Fe^{n+}

A determinação de peróxido de hidrogênio residual foi realizada espectrofotometricamente, por meio de metodologia adaptada a partir de procedimentos descritos por Oliveira e colaboradores (2001). Neste procedimento, o peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, o que leva a formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm. As curvas analíticas foram elaboradas a partir de soluções de H_2O_2 , na faixa compreendida entre 0 e 350 $mg L^{-1}$ (Figura 9 e Tabela 3).

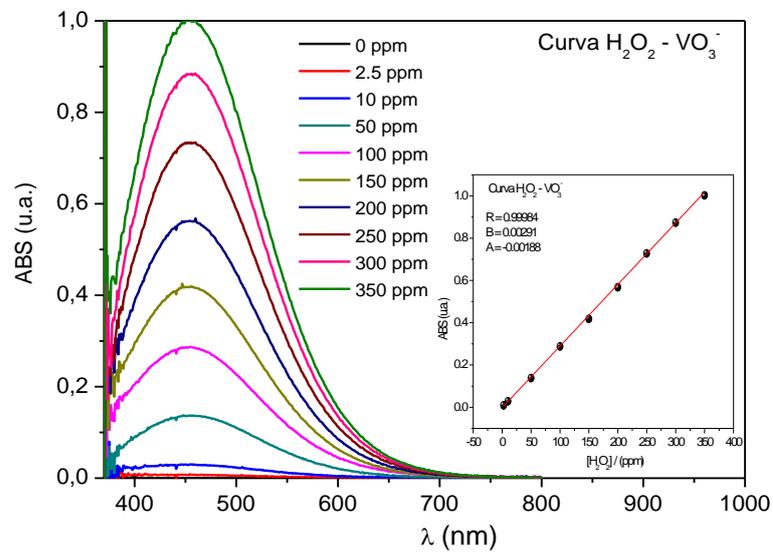
O teor de ferro solúvel foi determinado espectrofotometricamente, utilizando-se procedimento padrão (APHA: 3500D) fundamentado na reação de ferro (II) com 1,10-fenantrolina para formação de um complexo alaranjado com absorção característica em 510 nm. Nesse procedimento o teor de Ferro (II) é determinado diretamente, enquanto que a concentração de Ferro (III) é determinada após redução com hidroquinona, para obtenção do teor de Fe total, e posterior subtração do teor de Fe (II). As curvas analíticas de ferro foram elaboradas com padrão de sulfato ferroso amoniacal, na faixa de concentração compreendida entre 0,00 e 5,00 $mg L^{-1}$ (Figura 9 e Tabela 3).

TABELA 3. PARÂMETROS DE MÉRITO DA ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO VISÍVEL PARA DETERMINAÇÃO DE Fe^{2+} E H_2O_2

Determinação	Equação da Reta	R	LD ($mg L^{-1}$)	LQ ($mg L^{-1}$)
Fe (0-1 $mg L^{-1}$)	$ABS = -6,55 \cdot 10^{-5} + 0,200 \cdot [Fe^{2+}]$	0,999	0,0100	0,0334
Fe (1-5 $mg L^{-1}$)	$ABS = 5,15 \cdot 10^{-3} + 0,197 \cdot [Fe^{2+}]$	0,999	0,0102	0,0339
H_2O_2 (0-350 $mg L^{-1}$)	$ABS = -1,88 \cdot 10^{-3} + 2,91 \cdot 10^{-3} \cdot [H_2O_2]$	0,999	0,397	1,32



(A)



(B)

FIGURA 9. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO VISÍVEL OBTIDOS PARA AS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DE (A) Fe^{2+} , DE 1 A 5 mg L^{-1} E (B) H_2O_2 .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS FENTON HOMOGÊNEOS

Os estudos iniciais da degradação do corante modelo (azul remazol brilhante 19) foram realizados por processos Fenton homogêneos. O efeito de variáveis de relevância foi avaliado por um sistema de planejamento fatorial de experimentos (2^3), acrescido de um ponto central ensaiado em triplicata. Neste planejamento, as variáveis concentração de ferro, concentração de H_2O_2 e pH foram avaliadas em dois níveis, de acordo com as informações apresentadas na Tabela 4.

TABELA 4. VALORES DOS NÍVEIS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3

Variável	(-)	0	(+)
$Fe^{2+} / mg L^{-1}$	5	10	15
$H_2O_2 / mg L^{-1}$	100	200	300
pH	3	4	5

Como resposta foi utilizada a constante de velocidade de degradação aparente (k_{app}), calculada a partir do ajuste da curva de decaimento da concentração do corante em função do tempo de reação, assumindo-se uma lei de velocidade de primeira ordem. Para ilustração, na Figura 10 (A) se apresenta a sequência de espectros registrados em função do tempo em um dos experimentos do planejamento fatorial, a partir da qual foi elaborada a curva de concentração ($mol L^{-1}$) em função do tempo (segundos) apresentada na Figura 10 (B). Em função do melhor ajuste à curva que representa a lei de velocidade de primeira ordem, é possível admitir que o processo de descoloração segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, uma vez que a concentração de peróxido e de radical hidroxila se encontra em excesso, em relação à concentração do corante.

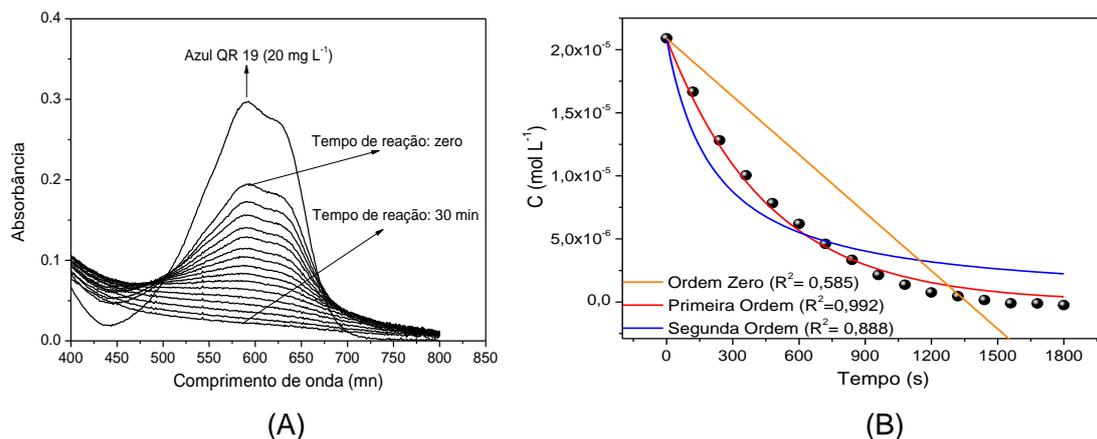


FIGURA 10. ILUSTRAÇÃO DA OBTENÇÃO DAS CONSTANTES CINÉTICAS DO PROCESSO DE DESCOLORAÇÃO. (A) ESPECTROS OBTIDOS NA REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO 3 DO PLANEJAMENTO FATORIAL; (B) CURVA UTILIZADA NO AJUSTE ÀS LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS.

Em geral, a degradação de substratos é fortemente influenciada pela sua concentração inicial, sendo usualmente consistente com modelos cinéticos de primeira ou pseudo-primeira ordem (MEDIEN e KHALIL, 2010). Outros trabalhos encontrados na literatura atestam que as reações de Fenton empregadas na degradação de corantes possuem cinéticas de pseudo-primeira ordem, quando se avaliam as cinéticas de descoloração (AMORIM; LEÃO E MOREIRA, 2009). O valor de k_{app} de pseudo-primeira ordem foi considerada neste estudo, o que permitiu calcular os efeitos apresentados na Tabela 5.

Tomando como base a estimativa do desvio padrão observada na análise em triplicata do ponto central (s) e o fator de Student correspondente (t), é possível observar que os efeitos de primeira ordem da concentração de Fe e do pH são superiores ao valor $s \times t$ ($1,43 \times 10^{-4}$), sendo, portanto, relevantes com 95% de confiança. O efeito da variável concentração de Fe^{2+} (1) é positivo, o que indica que um aumento na magnitude da mesma ocasiona um aumento na constante de velocidade do processo de degradação, o que é coerente, pois se aumentando a concentração de catalisador aumenta-se a velocidade da reação. Por outro lado, o efeito da variável pH (3) é negativo, o que indica que a reação se processa mais rapidamente nos menores valores deste parâmetro. A variável concentração de H_2O_2 (2) não apresentou efeito significativo, o que condiz com o fato da reação ser considerada de pseudo-primeira ordem, uma vez que a concentração do reagente em excesso não deve influenciar a velocidade da reação (WRIGHT, 2004). De acordo com estas informações, a maior capacidade de descoloração pode ser

observada nas condições do experimento 4 (+, +, -).

TABELA 5. PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ UTILIZADO NA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FENTON HOMOGÊNEO.

Exp.	Fe (1)	H ₂ O ₂ (2)	pH (3)	1x2	1x3	2x3	1x2x3	K _{app} (s ⁻¹)
1	-	-	-	+	+	+	-	3,43 x 10 ⁻³
2	+	-	-	-	-	+	+	5,17 x 10 ⁻³
3	-	+	-	-	+	-	+	2,17 x 10 ⁻³
4	+	+	-	+	-	-	-	7,06 x 10 ⁻³
5	-	-	+	+	-	-	+	4,44 x 10 ⁻⁴
6	+	-	+	-	+	-	-	4,07 x 10 ⁻⁵
7	-	+	+	-	-	+	-	3,43 x 10 ⁻⁴
8	+	+	+	+	+	+	+	0
9	0	0	0					8,17 x 10 ⁻⁴
9	0	0	0					7,14 x 10 ⁻⁴
9	0	0	0					8,19 x 10 ⁻⁴
s x t = 1,43 x 10⁻⁴								

TABELA 6. VALORES DOS EFEITOS CALCULADOS A PARTIR DO PLANEJAMENTO FATORIAL

Efeito 1	2	3	1x2	1x3	2x3	1x2x3
1,47 x 10 ⁻³	1,24 x 10 ⁻⁴	-4,25x10 ⁻³	8,01x10 ⁻⁴	-1,84x10 ⁻³	-2,0x10 ⁻⁴	-7,70x10 ⁻⁴

Alguns efeitos de segunda ordem foram observados, com destaque para a interação concentração de Fe²⁺ e pH (1 x 3), com efeito calculado de -1,84x10⁻³. Este efeito de interação pode ser melhor visualizado na Figura 11, que demonstra que o efeito do pH é bastante relevante para elevadas concentrações de ferro em solução, e de menor relevância quando se utilizam baixas concentrações. Isso pode ser atribuído à maior formação de hidróxidos de ferro insolúveis quando se emprega uma maior concentração de ferro em pH 5, que proporciona uma redução significativa da velocidade da reação. Em menores concentrações de catalisador, um aumento do pH não proporcionou alteração significativa na velocidade da reação, considerando o desvio padrão relativo de 1,43 x 10⁻⁴.

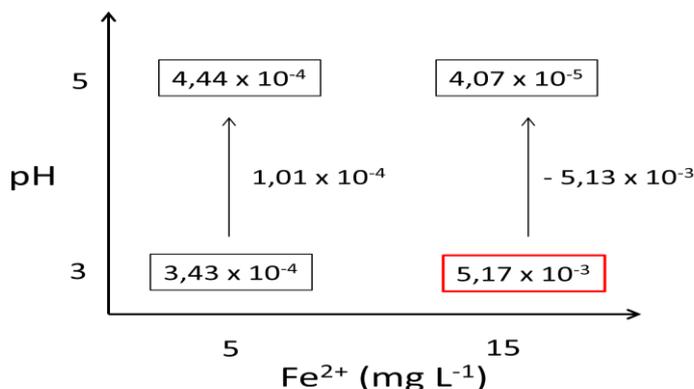


FIGURA 11. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO EFEITO DE SEGUNDA ORDEM OBSERVADO ENTRE CONCENTRAÇÃO DE Fe²⁺ E pH.

Em função destas observações, as melhores condições de degradação correspondem a 15 mg L⁻¹ de Fe²⁺, 300 mg L⁻¹ de H₂O₂ e pH 3, condições que são congruentes com os antecedentes da literatura, que reporta melhores condições de degradação em pH 3 com catalisador e peróxido de hidrogênio em concentrações elevadas o suficiente para promover a degradação de espécies de interesse (ORTIZ DE LA PLATA *et al.*, 2010; MALATO *et al.*, 2009)

Nestas condições a reação Fenton se processa rapidamente, o que faz com que o primeiro registro espectral (tempo zero), realizado logo após a adição do reagente de Fenton, mostre uma diminuição da ordem de 30% no sinal de absorvância associado ao máximo de absorção (ver Figura 10A). As reações de Fenton homogêneas são geralmente divididas em duas etapas, sendo a primeira rápida, onde ocorre a formação de radicais hidroxila devido à decomposição do H₂O₂ por Fe²⁺; e a segunda lenta, devido à redução na concentração de H₂O₂ e a formação de Fe³⁺, que reage lentamente com o H₂O₂ para formar radicais oxidantes (KHAMARUDDIN; BUSTAM; OMAR, 2011).

Como pode ser observado na Figura 12, grande parte da atividade da reação de Fenton se concentra nos primeiros 5 min de tratamento, tempo em que se registra a descoloração praticamente completa do corante em estudo, um consumo de peróxido da ordem de 30% e uma redução da ordem de 50% na concentração de íons ferrosos, com a consequente formação de íons férricos. A partir deste momento a reação tende a estabilizar, o que leva a um baixo consumo de peróxido e à manutenção da relação Fe²⁺/Fe³⁺. A remoção de carbono orgânico é rápida nos primeiros 30 minutos de reação, sendo que após esse tempo a velocidade de

degradação diminui, provavelmente em função da redução da concentração de H_2O_2 e da formação de intermediários recalcitrantes. Após duas horas de reação, a remoção de COT chegou a 33%.

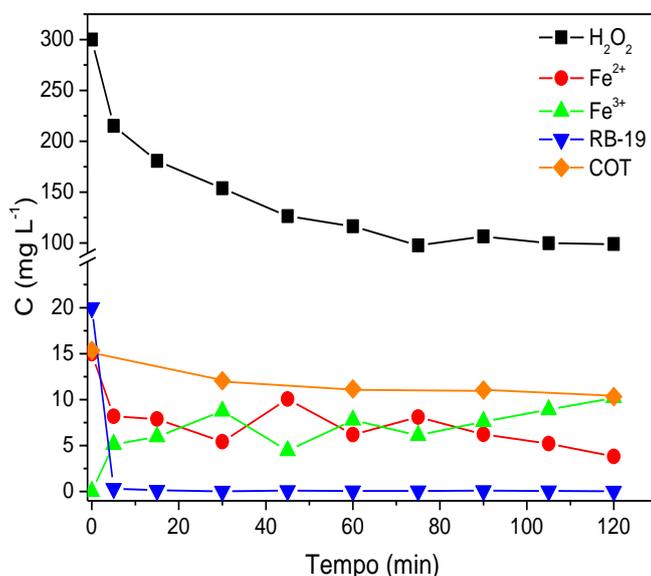


FIGURA 12. MODIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CORANTE, Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 E COT DURANTE A DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS FENTON (CORANTE: 20 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 15 mg L^{-1} , H_2O_2 : 300 mg L^{-1} , pH: 3).

Para avaliar a diferença entre os processos Fenton tradicionais e os processos *like*-Fenton, estudos similares ao anterior foram realizados na presença de Fe^{3+} , utilizando-se as mesmas condições experimentais.

Nestas condições a degradação também se processa de forma rápida, permitindo a remoção de cor praticamente completa nos primeiros 5 min de tratamento (Figura 13). A concentração de íon férrico cai abruptamente, devido à formação de íon ferroso por meio dos processos representados pelas equações apresentadas a seguir (MALATO *et al*, 2009):



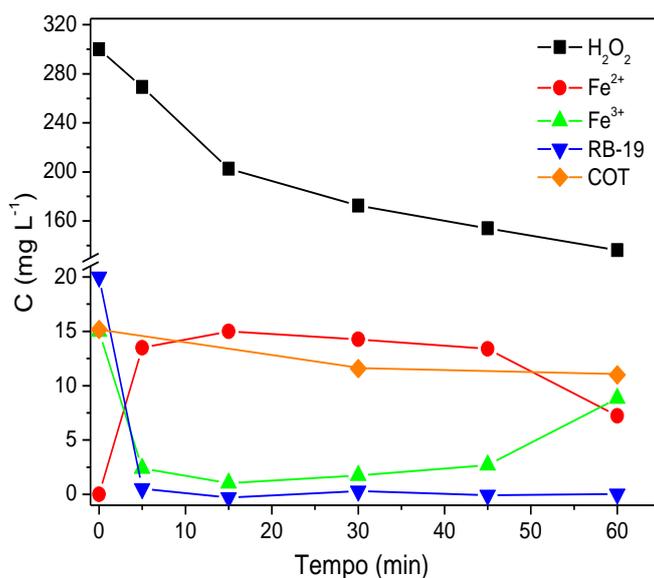


FIGURA 13. MODIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CORANTE, Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂ E COT DURANTE A DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS LIKE-FENTON (CORANTE: 20 mg L⁻¹, Fe³⁺: 15 mg L⁻¹, H₂O₂: 300 mg L⁻¹, pH: 3).

A regeneração de Fe²⁺ a partir de Fe³⁺ na ausência de radiação é a etapa limitante da reação de Fenton. Porém, nas condições empregadas, o Fe²⁺ é gerado nos primeiros minutos de reação, sendo lentamente convertido a Fe³⁺. Após 45 minutos de reação uma elevada quantidade de Fe³⁺ é regenerada, não sendo convertida a Fe²⁺ devido à baixa velocidade com que Fe³⁺ reage com H₂O₂ (reação 8). Essa condição é observada para a reação de Fenton após 90 minutos de reação (Figura 13). A remoção do teor de carbono orgânico para *like*-Fenton com Fe³⁺ foi de 35% após duas horas, semelhante à reação realizada com Fe²⁺.

Para avaliar a influência da radiação nos processos Fenton, os experimentos acima descritos foram repetidos em um reator resfriado, equipado com uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W protegida por um bulbo de vidro. Este sistema permite o aproveitamento da radiação UVA, usualmente associada ao aumento na capacidade de degradação dos processos Fenton. É importante salientar que o corante modelo é pouco sensível à radiação desta energia, mesmo quando irradiado por tempos de até 60 min (Figura 14). Desta forma, a degradação observada nos processos foto-Fenton recebe uma contribuição negligenciável dos processos de fotólise.

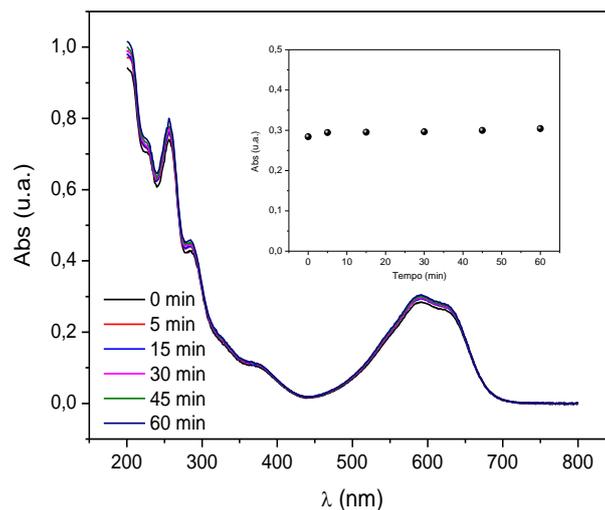


FIGURA 14. COMPORTAMENTO ESPECTRAL DO CORANTE MODELO SOB RADIAÇÃO UVA (PH = 3)

Como pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 15 (A) e (B), referente aos processos foto-Fenton assistidos por Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente, a presença de radiação acelerou a decomposição do H_2O_2 em ambos os processos, o que permitiu o seu consumo praticamente completo em tempos de reação da ordem de 30 min. A remoção de carbono orgânico foi muito superior à observada nos processos não assistidos por radiação, chegando a 65% e 80%, respectivamente.

Da mesma forma como observado nos processos não irradiados, a maior parte da degradação avaliada em termos da remoção de COT ocorre nos primeiros 30 minutos de reação. A evolução de formas ferrosas e férricas foi também bastante similar nos dois processos, o que demonstra que nos processos *like*-Fenton ocorre uma rápida transformação de formas férricas em ferrosas, momento a partir do qual a reação se processa pelas vias Fenton tradicionais.

O ajuste das curvas que relacionam concentração de corante com o tempo às leis de velocidade integradas indicaram que todas as reações homogêneas seguem cinéticas de pseudo-primeira ordem, conforme mostram os valores de R^2 da Tabela 7 a seguir.

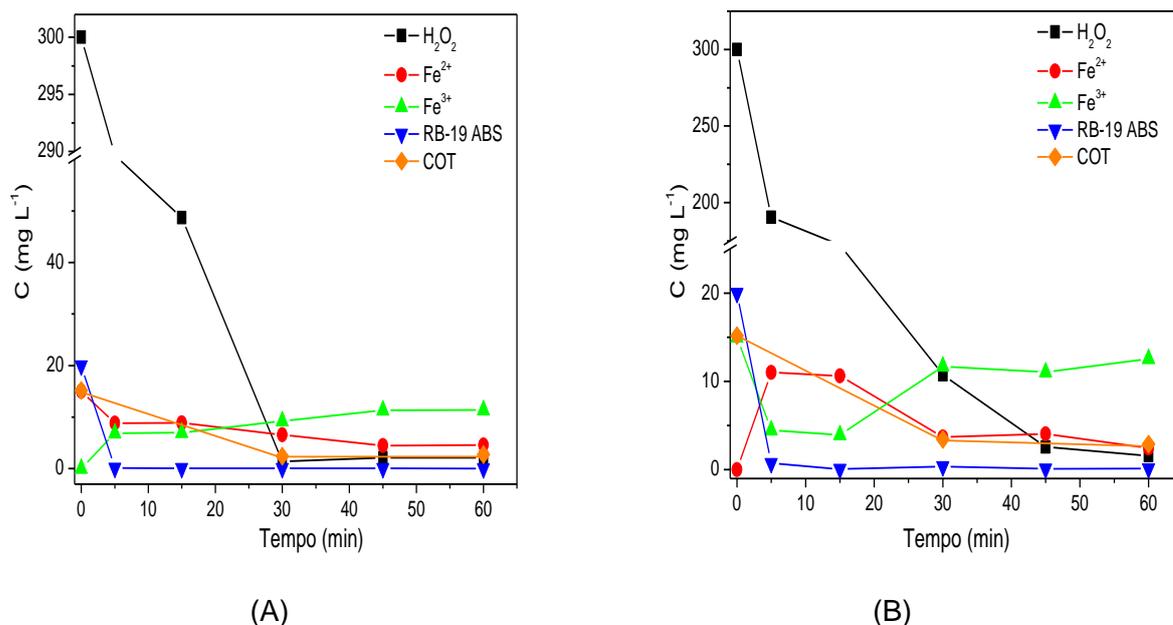


FIGURA 15. MODIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CORANTE, Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 E COT DURANTE A DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS (A) FOTO-FENTON (Fe^{2+}) E (B) FOTO-FENTON-LIKE (Fe^{3+}) (CORANTE: 20 mg L^{-1} , Fe: 15 mg L^{-1} , H_2O_2 : 300 mg L^{-1} , pH: 3, RADIAÇÃO: UVA).

TABELA 7. OBTENÇÃO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA REAÇÕES DE FENTON $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ E FOTO-FENTON $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Reação	R^2	$K_{app} (\text{s}^{-1})$
Fenton Fe^{2+}	0,946	$1,79 \times 10^{-3}$
Fenton Fe^{3+}	0,978	$8,89 \times 10^{-3}$
Foto-Fenton Fe^{2+}	0,992	$1,45 \times 10^{-2}$
Foto-Fenton Fe^{3+}	0,985	$8,12 \times 10^{-3}$

Pode-se observar, pela análise da Tabela 7, que as reações catalisadas por Fe^{2+} são aceleradas na presença de radiação. O mesmo não foi observado para as reações com Fe^{3+} . Durante as reações catalisadas por Fe^{2+} os primeiros minutos da reação, nos quais foi possível monitorar a remoção da cor, correspondem à oxidação de Fe^{2+} à Fe^{3+} . Na presença de radiação, o Fe^{3+} é reduzido à Fe^{2+} , e o processo é acelerado. Já na catálise com Fe^{3+} , durante os mesmos instantes no qual se observa a remoção da cor, ocorre a conversão de Fe^{3+} à Fe^{2+} . A presença de radiação promove o mesmo processo redutivo, razão pela qual não foi possível observar aumentos significativos na constante de velocidade das reações catalisadas por Fe^{3+} com incidência de radiação.

A semelhança entre as constantes de velocidade de degradação aparente das

reações de Fe^{2+} e Fe^{3+} pode ser explicada pela reação (8), que tem como produto o radical peróxil (HO^{\cdot}_2), cujo potencial padrão de redução (E°_{red}) é equivalente a 1,78 V. Desta forma, em excesso de H_2O_2 , a reação de Fenton catalisada por Fe^{2+} , que possui como principal oxidante o $\cdot\text{OH}$ de E°_{red} equivalente a 2,73, tem eficiência semelhante à catalisada por Fe^{3+} (SMITH; TEEL; WATTS, 2004).

Análises das reações de Fenton homogêneas empregando-se baixas concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} foram realizadas a fim de se verificar a influência do catalisador na velocidade da reação. Nestes estudos, a faixa de concentração de catalisador variou de 0,5 a 0,03 mg L^{-1} , sendo as demais condições fixadas conforme o planejamento fatorial previamente realizado (H_2O_2 300 mg L^{-1} ; RB-19 20 mg L^{-1} e pH 3).

A análise da Figura 16 e da Tabela 8 permite visualizar a redução da velocidade da reação decorrente das baixas concentrações de catalisador. Devido à baixa velocidade de reação, não se atingiu o equilíbrio no tempo estudado, o que levou a um menor ajuste em termos do coeficiente de correlação linear (R^2) quando aplicada a equação de primeira ordem. Tendo em vista que as reações de Fenton homogêneas já haviam sido estudadas em concentração de catalisador ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) e tempos de reação suficientes para obtenção do equilíbrio, as cinéticas de pseudo-primeira ordem foram aplicadas a todas as reações.

É interessante notar que a reação de Fenton homogênea continua a ocorrer mesmo em concentrações muito baixas de Fe solúvel, o que é um indício da importância dos processos que ocorrem em fase homogênea decorrentes da lixiviação do Fe de catalisadores sólidos.

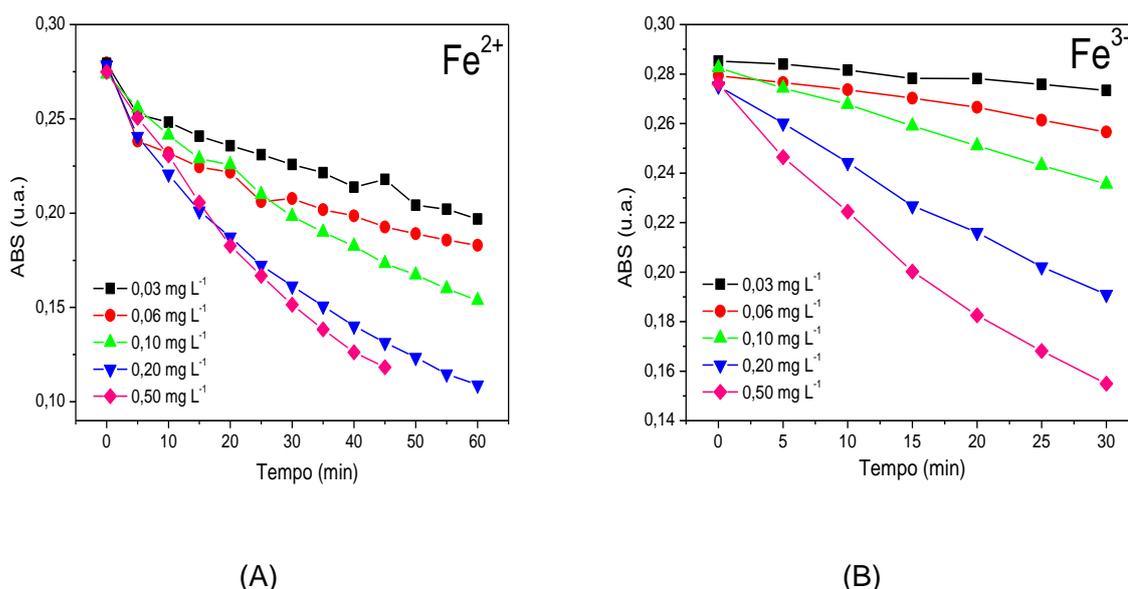


FIGURA 16. DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO POR PROCESSOS FENTON APLICADOS NA PRESENÇA DE BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE (A) Fe^{2+} E (B) Fe^{3+} (C_{Fe} DE 0,5 – 0,03 mg L^{-1} ; H_2O_2 300 mg L^{-1} ; RB-19 20 mg L^{-1} pH 3).

TABELA 8. RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ E CONSTANTE DE VELOCIDADES PARA *LIKE*-FENTON ESTIMADO A PARTIR DO AJUSTE A LEI DE VELOCIDADE INTEGRADA DE PRIMEIRA ORDEM

$C_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$ (mg L^{-1})	$R^2 \text{Fe}^{2+}$	$R^2 \text{Fe}^{3+}$	$k_{\text{app}} \text{Fe}^{2+}$ (s^{-1})	$k_{\text{app}} \text{Fe}^{3+}$ (s^{-1})
0,50	0,975	0,997	$4,10 \times 10^{-4}$	$3,45 \times 10^{-4}$
0,25	0,948	0,999	$3,19 \times 10^{-4}$	$2,11 \times 10^{-4}$
0,10	0,992	0,997	$1,74 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-4}$
0,06	0,654	0,976	$1,51 \times 10^{-4}$	$4,48 \times 10^{-5}$
0,03	0,851	0,978	$1,14 \times 10^{-4}$	$2,46 \times 10^{-5}$

Analisando-se os valores dos coeficientes de correlação (R^2) fornecidos na Tabela 8, percebe-se que os experimentos conduzidos com Fe^{3+} ajustam-se de melhor forma à equação de velocidade de pseudo-primeira ordem. Resultados semelhantes foram obtidos por Wang (2008) para degradação do azo corante Preto Ácido 1. O autor atribuiu a falta de ajuste da equação de velocidade de pseudo-primeira ordem das reações conduzidas com Fe^{2+} à ocorrência de reações simultâneas. Essas reações seriam decorrentes da conversão de Fe^{2+} à Fe^{3+} no início do processo, que gera duas reações distintas para degradação do corante, uma catalisada por Fe^{2+} e outra por Fe^{3+} .

A partir dos dados apresentados na Tabela 8, construíram-se os gráficos

apresentados a seguir (Figura 17), que correlacionam a concentração de ferro presente com a constante de velocidade da reação de Fenton. A Tabela 9 fornece as equações da reta obtidas para os gráficos construídos.

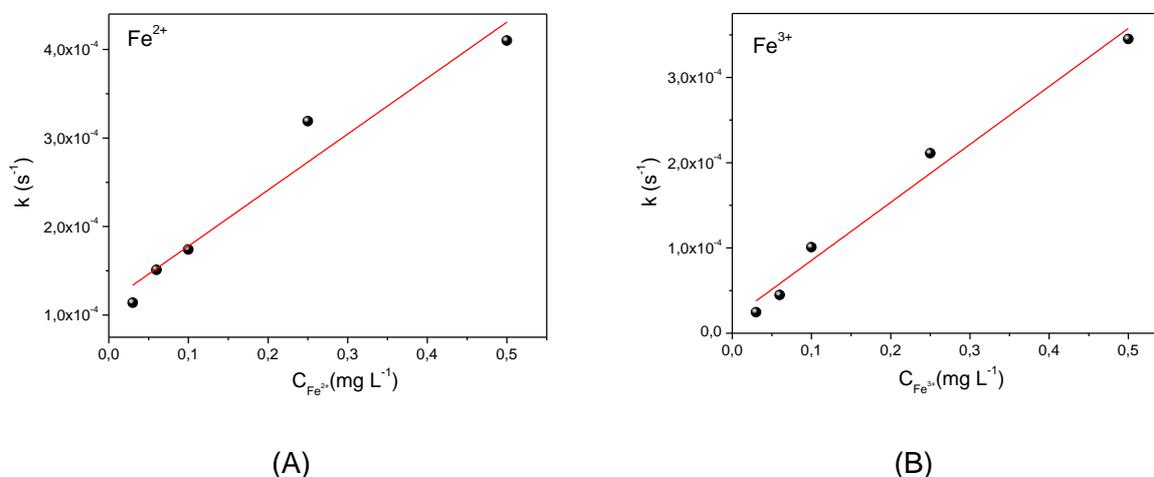


FIGURA 17. GRÁFICOS DE CONSTANTES DE VELOCIDADE EM FUNÇÃO DE (A) CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} E (B) CONCENTRAÇÃO DE Fe^{3+}

TABELA 9. EQUAÇÕES DA RETA OBTIDAS PARA OS GRÁFICOS RELACIONANDO K_{APP} E C_{FE} .

	Equação da reta	R^2
Fe^{2+}	$k = 1,15 \times 10^{-4} + 6,32 \times 10^{-4} \times C_{Fe}$	0,976
Fe^{3+}	$k = 1,74 \times 10^{-5} + 6,80 \times 10^{-4} \times C_{Fe}$	0,991

No intervalo avaliado é possível observar que, quando a concentração de ferro empregada para de gradação do corante aumenta, a constante de velocidade de degradação aparente da reação aumenta proporcionalmente, de forma linear. Outros autores também constataram uma dependência linear entre k_{app} e a concentração de ferro nas reações de Fenton homogêneas, sendo que a linearidade depende da concentração inicial de H_2O_2 empregada (RAMIREZ *et al.*, 2009). Dessa forma, obteve-se uma relação entre a concentração de ferro e a velocidade de reação, que pode ser empregada para análise da importância do ferro lixiviado de catalisadores heterogêneos para a velocidade da reação de Fenton.

A fim de analisar a contribuição dos radicais hidroxila no mecanismo do processo Fenton homogêneo, a reação foi realizada na presença de álcool terc-butílico, um conhecido agente sequestrante de radical hidroxila. A reação foi conduzida nas condições previamente otimizadas, com Fe^{2+} e Fe^{3+} empregados na

concentração de 15 mg L⁻¹; H₂O₂ 300 mg L⁻¹ e com o corante RB-19 na concentração de 20 mg L⁻¹ em pH 3. Dois ensaios distintos de adição de álcool terc-butílico foram realizados, sendo que um avaliou a atuação desse reagente quando adicionado à reação nos primeiros 20 segundos a partir da adição do H₂O₂, e outro antes que o H₂O₂ fosse adicionado. Em ambos os estudos a concentração de álcool terc-butílico empregada foi dez vezes superior à concentração de H₂O₂ adicionado (3000 mg L⁻¹).

A Figura 18 apresenta o gráfico comparativo da concentração residual do corante em função do tempo, na presença e na ausência do álcool terc-butílico. Nota-se, novamente, que a reação de Fenton é extremamente rápida, sendo que no primeiro minuto que sucede à adição do H₂O₂ a concentração do corante é reduzida em cerca de 70% na reação de Fenton e em 50% na de *like*-Fenton. Sem a adição do sequestrante de radicais, a coloração do corante é completamente removida nos primeiros 5 minutos de reação catalisada por Fe²⁺. A reação catalisada por Fe³⁺ leva cerca de 10 minutos para remover a banda de absorção na região do visível do corante, sendo que a partir do oitavo minuto percebe-se uma elevada formação de bolhas, decorrente da formação de oxigênio molecular, que dificulta o monitoramento da absorbância. A formação de oxigênio molecular é característica da decomposição do H₂O₂ catalisada por Fe³⁺, descrita pelas reações 8, 9 e 10 anteriormente mencionadas.

Na presença do sequestrante de radicais [•]OH, a reação é interrompida tanto para a catálise com Fe²⁺ quanto para a com Fe³⁺, e a concentração final do corante é da ordem de 2 mg L⁻¹ e de 1 mg L⁻¹, respectivamente. É interessante perceber que a inibição da reação ocorre independente do instante da adição do álcool terc-butílico. Uma pequena diferença pode ser visualizada para as reações de Fenton (Fe²⁺), cujo gráfico da Figura 18 (A) indica que, quando o álcool é adicionado 20 segundos após a adição do H₂O₂, a reação é interrompida mais rapidamente. Estes resultados indicam que, na presença de um sequestrante de radicais [•]OH, a reação procede mediada por outro oxidante, provavelmente o HO[•]₂.

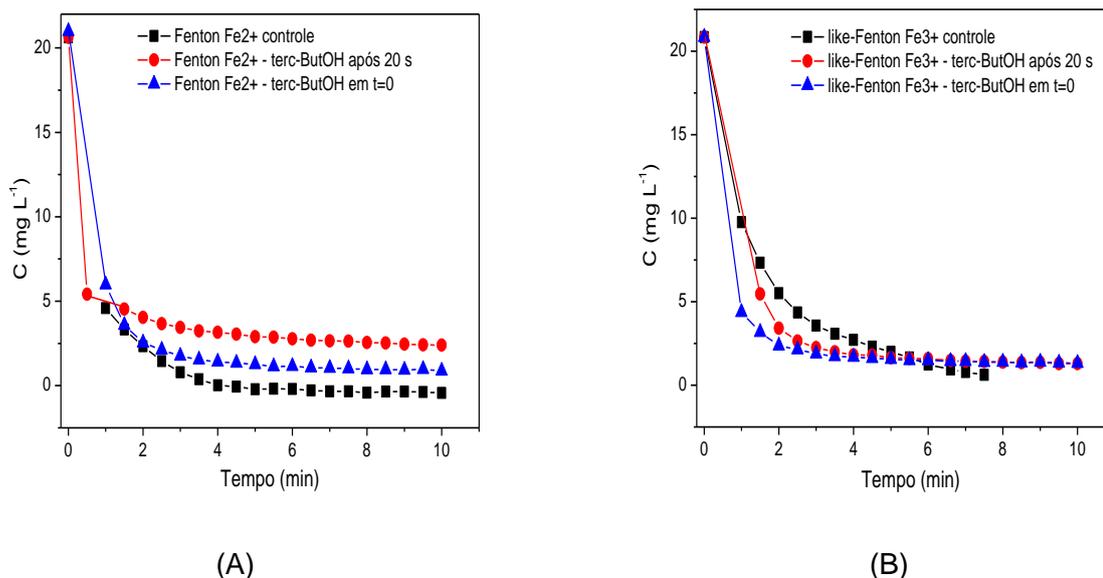


FIGURA 18. ENSAIO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DO AGENTE SEQUESTRANTE DE RADICAL HIDROXILA PARA (A) CATÁLISE COM Fe²⁺ E (B) CATÁLISE COM Fe³⁺.

Na catálise com Fe²⁺, a reação é iniciada com a produção de $\cdot\text{OH}$, conforme as reações (5) e (6) novamente apresentadas a seguir. Na presença do álcool terc-butílico, a abstração dos $\cdot\text{OH}$ causa a rápida conversão de Fe²⁺ em Fe³⁺, pelo deslocamento do equilíbrio da reação (5), e o favorecimento da rota catalisada por Fe³⁺. Já na catálise com Fe³⁺, as reações (8), (9) e (10) são favorecidas, mesmo na ausência de sequestrantes de $\cdot\text{OH}$. A presença do álcool terc-butílico favorece a degradação nos primeiros minutos de reação, conforme pode ser observado na Figura 18 (B), provavelmente em decorrência da inibição da reação de degradação via $\cdot\text{OH}$ e o consequente aumento na concentração de outros oxidantes.



A partir dos ensaios com adição de terc-butanol, pode-se concluir que o radical hidroxila não é a única espécie oxidante formada nas reações de Fenton homogêneas, porém é a espécie que permite a descoloração completa do corante modelo. Esses radicais são formados rapidamente nos primeiros segundos da reação catalisada por Fe^{2+} . Esses resultados corroboram os obtidos por Liu e colaboradores, que avaliaram a contribuição dos radicais hidroxila na reação de Fenton para degradação de EDTA com o uso de terc-butanol, observando uma redução na remoção de carbono orgânico total após a adição desse reagente. Pode-se concluir ainda, que a catálise com Fe^{3+} pode ocorrer sem a participação dos $\cdot\text{OH}$, pois a formação do oxidante $\text{HO}_2\cdot$ é favorecida. Além disso, na presença de um sequestrante de radicais hidroxila, a reação prossegue via formação de outros oxidantes, igualmente capazes de degradar o corante modelo nos primeiros instantes da reação, mas incapazes de remover completa e rapidamente a coloração (SMITH; TEEL; WATTS, 2004). Resultados semelhantes podem ser encontrados na literatura (TAO *et al.*, 2008; WANG, 2008).

5.2 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO POR PROCESSOS FENTON HETEROGÊNEOS

5.2.1 Caracterização e aplicação de goetita em processos Fenton heterogêneos

A goetita é um óxido férrico com comprovada eficiência na reação de Fenton (ORTIZ DE LA PLATA *et al.*, 2010; GUIMARÃES *et al.*, 2008; YEH, CHEN e YOUNG, 2012), o qual pode ser convertido em hematita se aquecido à temperatura suficientemente elevada para promover a desidratação dos cristais (GONZÁLEZ *et al.*, 2000; RUAN *et al.*, 2001). Em função destes antecedentes, goetita foi sintetizada pelo método proposto na seção 4.3, sendo finalmente seca em dessecadores a temperatura ambiente.

Primeiramente a goetita foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo as imagens obtidas apresentadas na Figura 19. Por meio das imagens de MEV foi possível observar que os cristais de goetita obtidos na

síntese encontram-se aglomerados, apresentando formato de bastonetes de comprimento inferior a 500 nm. Essa morfologia é condizente com a obtida pelos autores da síntese e também com outros autores que descrevem a morfologia desse óxido (HUA e YI,1997; GONZÁLEZ; SAGARZAZU; VILLALBA, 2000).

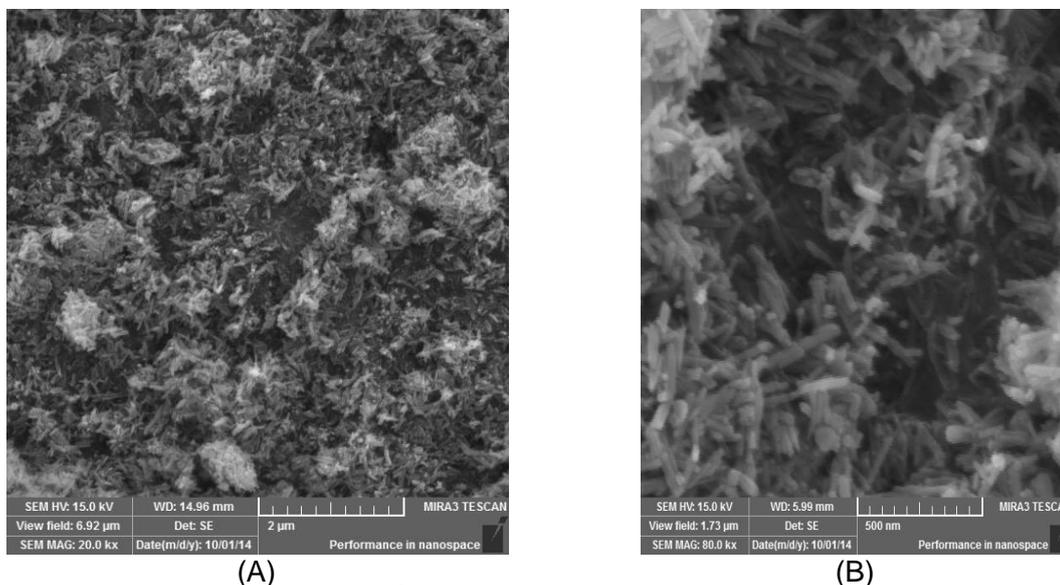


FIGURA 19. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA GOETITA AMPLIADAS EM (A) 20 KX E (B) 80 KX.

Posteriormente a goetita foi caracterizada por meio de difratometria de raios X e espectroscopia no infravermelho, obtendo-se os espectros apresentados nas Figuras 20 e 21, respectivamente.

Os picos de difração de maior intensidade são os encontrados em 21,2 e 36,6°, referentes aos planos (101) e (111) da goetita. Estes picos também são observados nos difratogramas de outros óxidos férricos, como a hematita, porém com intensidade reduzida (GONZÁLEZ; SAGARZAZU; VILLALBA, 2000). Por meio da equação de Scherrer foi possível calcular o tamanho médio dos cristalitos da goetita, utilizando-se o pico referente ao plano (111). O valor encontrado foi 32 nm, que é bastante coerente com os reportados na literatura para rotas de síntese similares (GONZÁLEZ; SAGARZAZU; VILLALBA, 2000; RUAN et al., 2001). De acordo com observações de Kosmulski *et al.* (2004), diferentes rotas de síntese podem fornecer tamanhos de partículas e áreas superficiais variadas. Neste caso, o tamanho médio de partícula obtido é coerente com os dados encontrados na literatura.

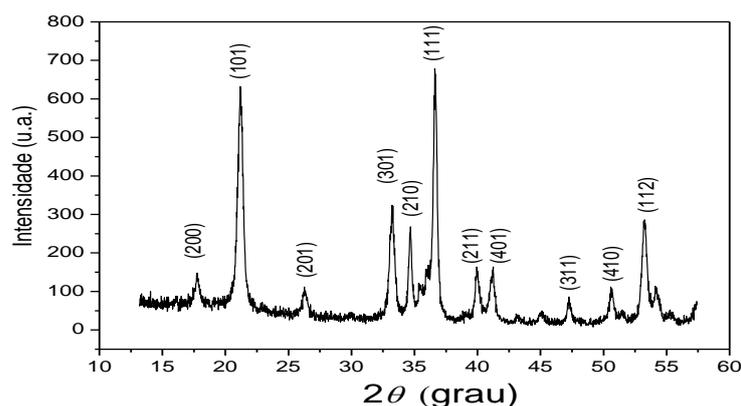


FIGURA 20. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDO PARA A GOETITA COM ATRIBUIÇÕES DOS PLANOS AOS PICOS. REF: LEMAIRE ET AL, 2004.

O espectro infravermelho da goetita (Figura 21) mostra bandas características, que puderam ser atribuídas em função de antecedentes da literatura. Dentre os principais sinais é possível destacar o referente à vibração da rede do sítio octaédrico do ferro (622 cm^{-1}), a qual pode ser deslocada para frequências menores na presença de hematita, chegando a 590 cm^{-1} (RUAN *et al*, 2001). A maior parte das bandas observadas se deve às deformações axiais e no plano das ligações entre oxigênio e hidrogênio referentes a grupos hidroxila e água de hidratação da goetita, tais como as observadas em 794 , 900 e 1643 cm^{-1} (RUAN *et al*, 2001; PRASSAD *et al.*, 2006).

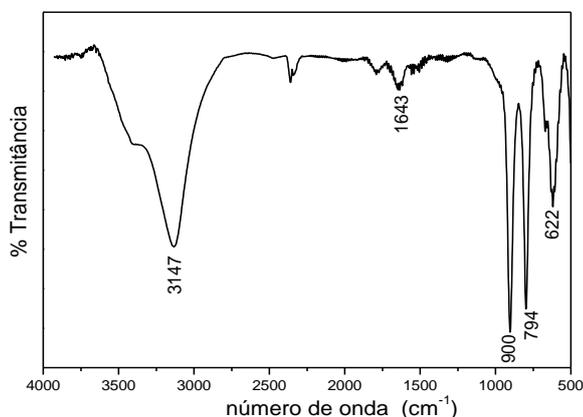


FIGURA 21 . ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA A GOETITA.

A goetita foi também caracterizada pela técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), que além de fornecer as bandas características de óxidos de ferro apresentadas na Figura 22, gerou dados da porcentagem atômica dos elementos presentes na amostra, sendo a porcentagem de Fe (Fe 2p_{3/2})

equivalente a 19,15% e a de oxigênio (O1s) 80,85%.

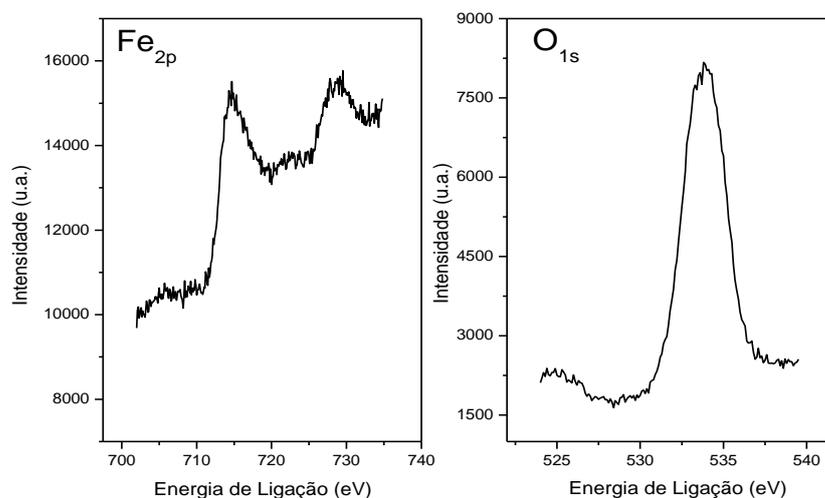


FIGURA 22. ESPECTROS DE XPS PARA AS REGIÕES DE Fe E O DA GOETITA.

Ao se observarem os espectros da Figura 22, tem-se que a GT apresenta dois máximos na região do Fe, em 711,5 (Fe2p_{3/2}) e 725,9 eV (Fe2p_{1/2}) e um máximo na região de energia de ligação do oxigênio em 534,5 eV (KONNO e NAGAYAMA, 1979; NIST, 2014). Apesar do espectro obtido estar em acordo com o que a literatura reporta para a banda do ferro e do oxigênio de goetita, o espectro de XPS é dificilmente empregado isoladamente para comprovar a presença desse óxido, uma vez que outros óxidos de ferro, tais como hematita, apresentam bandas em energias de ligação muito semelhantes (BRION, 1980).

A partir dos resultados obtidos com as técnicas de caracterização, pode-se concluir que o composto sintetizado é o óxido férrico goetita. Após a etapa de caracterização, os cristais foram empregados como catalisadores em sistemas Fenton heterogêneos.

Para iniciar esses estudos, foram realizados testes empregando goetita e o RB-19 na presença de radiação UVA, a fim de verificar a ocorrência de fotocatalise. De acordo com os resultados apresentados na Figura 23, o sinal espectral do corante modelo não se modifica sensivelmente após 60 min de tratamento, o que atesta baixa atividade fotocatalítica nas condições de trabalho.

Também foram realizados testes prévios de adsorção, a fim de se determinar o tempo de equilíbrio de adsorção, minimizando interferências desse processo nas análises das reações *like*-Fenton. Outros autores também realizaram procedimentos

previamente as reações *like*-Fenton visando à estabilização dos catalisadores no meio reacional (ZHAO *et al.*, 2009; YEH; CHEN; YOUNG, 2013). A Figura 24 representa o estudo realizado.

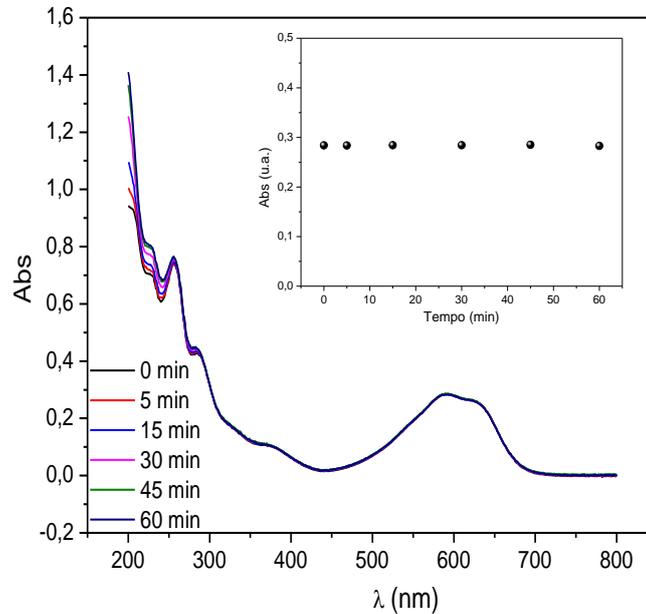


FIGURA 23. COMPORTAMENTO ESPECTRAL DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA DE GOETITA (CORANTE: 20 mg L⁻¹, GOETITA: 30 mg L⁻¹, pH 3, RADIAÇÃO: UVA) .

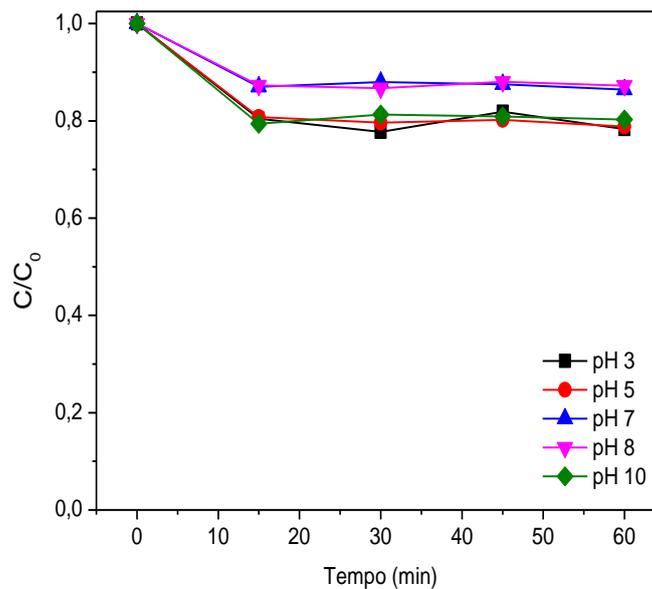


FIGURA 24. ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE RB-19 20 mg L⁻¹ EM DIFERENTES pH EMPREGANDO GOETITA.

Como pode ser observado na Figura 24, a goetita adsorve no máximo cerca de 20% do corante RB-19 após uma hora de contato, sendo que o equilíbrio é atingido rapidamente, nos primeiros 15 minutos. Adicionalmente, observa-se pouca influência do pH no processo de adsorção, o que implica leves modificações na carga superficial do catalisador e na estrutura do corante (ZHAO et al., 2009).

Buscando avaliar o efeito de parâmetros experimentais de relevância na degradação do corante modelo por processos *like*-Fenton empregando goetita, realizou-se um planejamento fatorial 2² completo em pH 3. A resposta avaliada foi a porcentagem de remoção de cor do corante RB-19 na concentração de 20 mg L⁻¹ após uma hora de tratamento. As Tabelas 10 e 11 a seguir, apresentam as variáveis e os níveis empregados no planejamento, bem como a geratriz do planejamento e as respostas obtidas em cada experimento.

TABELA 10. TABELA DE NÍVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2² REALIZADO PARA GT.

Variável	(-)	0	(+)
GT / mg L ⁻¹	300	450	600
H ₂ O ₂ / mg L ⁻¹	100	250	400

TABELA 11. GERATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL DE GT.

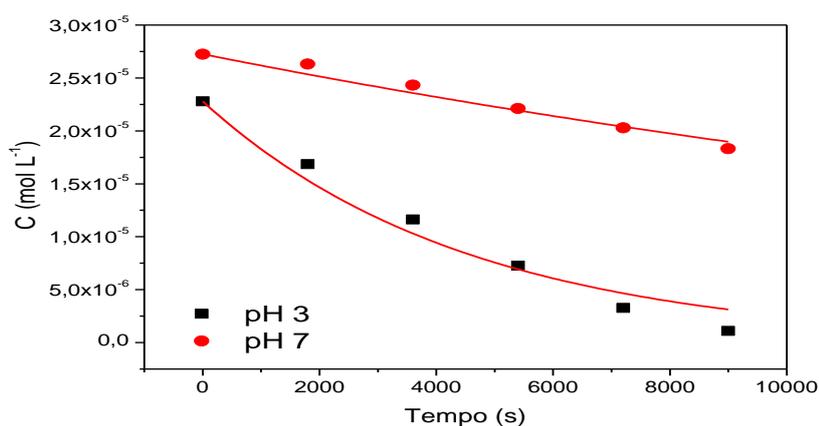
Exp.	Fe (1)	H ₂ O ₂ (2)	1x2	%R _{60min}
1	-	-	+	22,14
2	+	-	-	34,47
3	-	+	-	34,48
4	+	+	+	49,12
5	0	0		42,14
5	0	0		42,38
5	0	0		36,58

A Tabela 12 apresenta o cálculo dos efeitos para as duas variáveis e para a interação entre elas, bem como o desvio padrão relativo com 95% de confiança, calculado a partir das respostas da triplicata do ponto central. Nota-se que o efeito de interação entre a massa de catalisador e a concentração de peróxido empregada não é significativo, uma vez que seu valor é inferior ao desvio com 95% de confiança. Os efeitos de primeira ordem são positivos e de mesma magnitude, o que indica que um aumento na concentração de catalisador ou na concentração de H₂O₂ acarreta um aumento na porcentagem de degradação do corante RB-19.

TABELA 12. EFEITOS CALCULADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2² EMPREGANDO GOETITA

Efeito GT	H ₂ O ₂	FexH ₂ O ₂	σ_{xt}
13,49	13,50	1,16	9,55

Neste estudo foi constatada a maior eficiência de degradação no experimento 4, com as variáveis aplicadas nas concentrações de 400 mg L⁻¹ para o H₂O₂ e 600 mg L⁻¹ para a GT. Nestas condições o processo de descoloração é praticamente completo em 7200 segundos (2 horas) de reação (Figura 25), o que se traduz em uma constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de $2,20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

FIGURA 25. DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO POR PROCESSOS FENTON APLICADOS NA PRESENÇA DE GT NOS VALORES DE pH INDICADOS (H₂O₂ DE 400 mg L⁻¹ E GT 600 mg L⁻¹)

Com o objetivo de avaliar a eficiência da reação em pH neutro, estudos foram conduzidos em pH 7. Durante a realização destes experimentos foi observado que apenas quantidades elevadas de catalisador, aliadas a tempos longos de reação, eram capazes de promover a descoloração em pH superior a 3. Desta forma, os resultados observados em pH 7 (Figura 25) mostram uma eficiência de degradação significativamente menor, sendo representada por uma constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de $4,00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Posteriormente, a goetita foi submetida a estudos de degradação de corante por processos foto-Fenton, nos quais foram monitoradas as concentrações de Fe²⁺, Fe³⁺, absorvância do corante RB-19 e H₂O₂. Durante estes processos não foi possível quantificar ferro solúvel a partir do método colorimétrico empregado, devido à sobreposição entre as bandas do complexo Fe²⁺- ortofenantrolina e a banda na

região do visível do corante. O consumo de peróxido foi bastante inferior ao observado nos processos homogêneos, observando-se redução da ordem de 5% no tempo de 60 minutos. Apesar dos resultados (Figura 26) indicarem a redução na coloração do corante, de 30% para o processo *like*-Fenton e 80% para o processo foto assistido, observa-se que não houve redução no teor de carbono orgânico total em nenhum dos processos, o que demonstra a degradação apenas parcial do substrato e dos seus subprodutos de degradação.

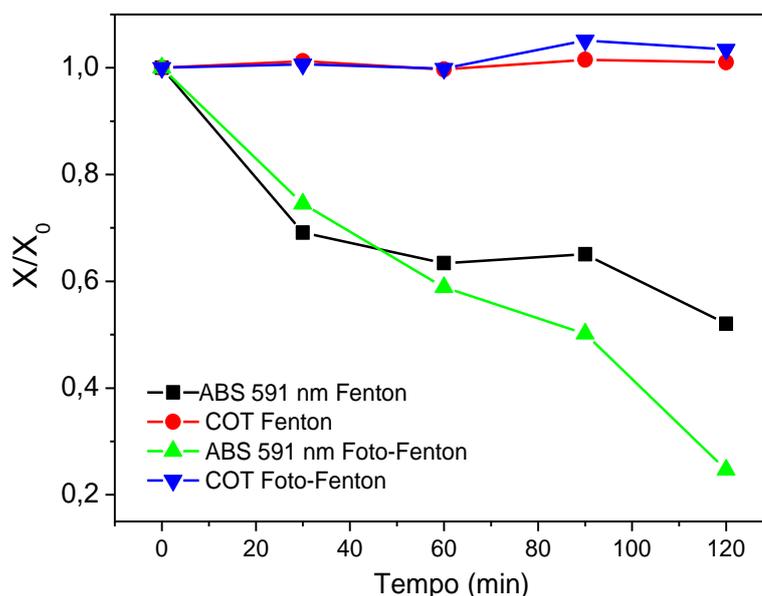


FIGURA 26. MONITORAMENTO DA ABSORÇÃO EM 591 NM (DESCOLORAÇÃO) E DO TEOR DE COT DURANTE A DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO POR PROCESSOS *LIKE*- FENTON E FOTO-FENTON CATALISADOS POR GT (CORANTE: 20 mg L⁻¹,GT: 600 mg L⁻¹,H₂O₂: 400 mg L⁻¹, pH 3, RADIAÇÃO UVA).

A importância da presença de ferro em solução para a ocorrência de processos *like*-Fenton catalisados por goetita foi mencionada por Ortiz de la Plata e colaboradores (2010), que observaram o aumento da concentração de ferro no decorrer de seis horas da reação nos estudos de degradação de 2-clorofenol. LU e colaboradores (2002) também avaliaram a importância do ferro solúvel para degradação de 2-clorofenol por processos *like*-Fenton empregando goetita e constataram uma relação linear entre a concentração de ferro lixiviado e a taxa de degradação.

A fim de verificar a contribuição de processos homogêneos na reação de Fenton catalisada por goetita, aplicaram-se as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem obtidas para as reações realizadas em pH 3 e pH 7, equivalentes a

$2,20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $4,00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ respectivamente, na equação da reta de constante de velocidade em função da concentração de ferro, fornecida na Tabela 9. Os resultados indicaram que a constante de velocidade obtida para a reação realizada em pH 3 é condizente com uma concentração de ferro equivalente a $0,17 \text{ mg L}^{-1}$, quando se aplica a reta obtida para diferentes concentrações de Fe^{2+} ; e equivalente a $0,30 \text{ mg L}^{-1}$, quando se aplica a reta obtida para Fe^{3+} . Já para pH 7, a concentração de ferro aplicando-se a equação de Fe^{2+} é zero, enquanto para Fe^{3+} é $0,03 \text{ mg L}^{-1}$.

Esses resultados indicam que a reação de *like*-Fenton catalisada por goetita em pH 7 ocorre com baixa contribuição de ferro solúvel, indicando que o processo heterogêneo é predominante. Já para a reação realizada em pH 3, é possível que haja a contribuição de ferro solúvel, entretanto, como a concentração de ferro lixiviado é muito baixa, o processo *like*-Fenton pode ocorrer tanto de forma homogênea quanto heterogênea.

O mecanismo das reações de *like*-Fenton para a degradação do corante RB-19 empregando GT foi avaliado com relação à formação de radicais hidroxila por meio da adição de álcool terc-butílico. As condições empregadas neste estudo foram as otimizadas pelo planejamento fatorial, com a concentração de catalisador equivalente a 600 mg L^{-1} , H_2O_2 400 mg L^{-1} e corante RB-19 20 mg L^{-1} em pH 3. O terc-butanol foi adicionado após 5 minutos da adição de H_2O_2 , na concentração de 15.000 mg L^{-1} . Neste estudo, a temperatura da reação foi monitorada e mantida em $20 \text{ }^\circ\text{C}$, para garantir que os resultados não fossem influenciados pela diferença na temperatura entre a reação controle (*like*-Fenton convencional) e a reação na presença de álcool terc-butílico (Figura 27).

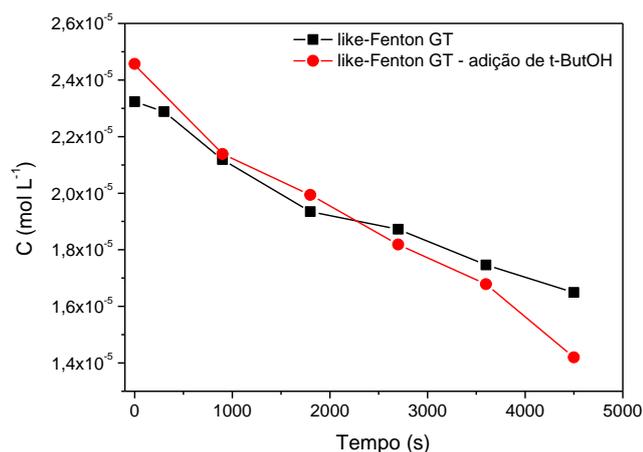


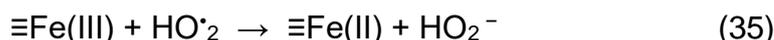
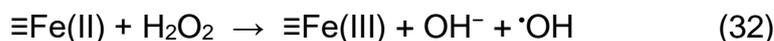
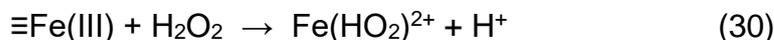
FIGURA 27. ENSAIO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DO AGENTE SEQUESTRANTE DE RADICAL HIDROXILA PARA CATÁLISE COM GOETITA.

Pode-se observar que a reação de *like-Fenton* com GT é muito lenta e que isso não permite o ajuste das curvas de concentração em função do tempo às equações de velocidade de pseudo-primeira ordem para que as constantes de velocidade de degradação aparente possam ser comparadas. Entretanto, é possível observar que a adição de terc-butanol não provocou alteração no perfil de degradação no decorrer da primeira hora de reação, o que sugere que esse mecanismo não é controlado por radicais hidroxila no tempo monitorado.

Jusoh e colaboradores (2014) empregaram isopropanol como sequestrante de radical hidroxila na reação de degradação de 2-cloropropanol por *like-Fenton* empregando goetita, observando que após 8h de reação, a porcentagem de degradação passou de 80% a 40% com a adição do reagente. Já Yeh e colaboradores (2012) descrevem os processos *like-Fenton* com goetita como sendo promovidos por radicais hidroxila apenas nos primeiros minutos de reação.

Baseando-se nos resultados atingidos neste trabalho e nas constatações da literatura, pode-se inferir que os processos *like-Fenton* catalisados por goetita têm contribuições de outras espécies oxidantes, diferentes do radical $\cdot\text{OH}$. A partir das reações (30) e (31) novamente apresentadas abaixo, e considerando que a goetita é formada por átomos de Fe^{3+} , conclui-se que o responsável pela oxidação do corante é o radical hidroperoxila ($\text{HO}\cdot_2$). A conversão do Fe^{3+} a Fe^{2+} pode acelerar o processo em decorrência da possibilidade de formação de radicais $\cdot\text{OH}$ (reação 32), entretanto na presença de substâncias que abstraíam esses radicais, a reação é propagada apenas pelos radicais hidroperoxilas. Conforme apresenta a reação (35), esses

radicais podem formar HO_2^- ao reagirem com o Fe^{3+} da goetita. Os íons de HO_2^- são nucleófilos (SMITH; TEEL; WATTS, 2004), e sua formação acarreta em um aumento na velocidade de degradação de substâncias orgânicas insaturadas, como é o caso do corante RB-19.



5.2.2 Caracterização e aplicação de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ em processos Fenton heterogêneos

Catalisadores a base de ferro suportado em sílica têm sido amplamente empregados em reações Fenton, para degradação de diversas espécies de relevância ambiental. Em geral tem sido observada alta eficiência de mineralização nestes processos, principalmente atribuída a fatores como: i). baixa capacidade da sílica em sequestrar radicais hidroxila, ii.) boa dispersão das espécies de ferro na superfície da sílica, iii). significativa lixiviação de ferro do suporte, dentre outras características que dependem do precursor de Fe e do tratamento fornecido ao catalisador (MARTÍNEZ et al., 2007; PHAM et al., 2009; LIU et al., 2009).

O $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sintetizado foi inicialmente caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para análise morfológica do catalisador. Imagens da sílica utilizada na síntese foram feitas para comparação com o catalisador obtido, conforme mostra a Figura 28.

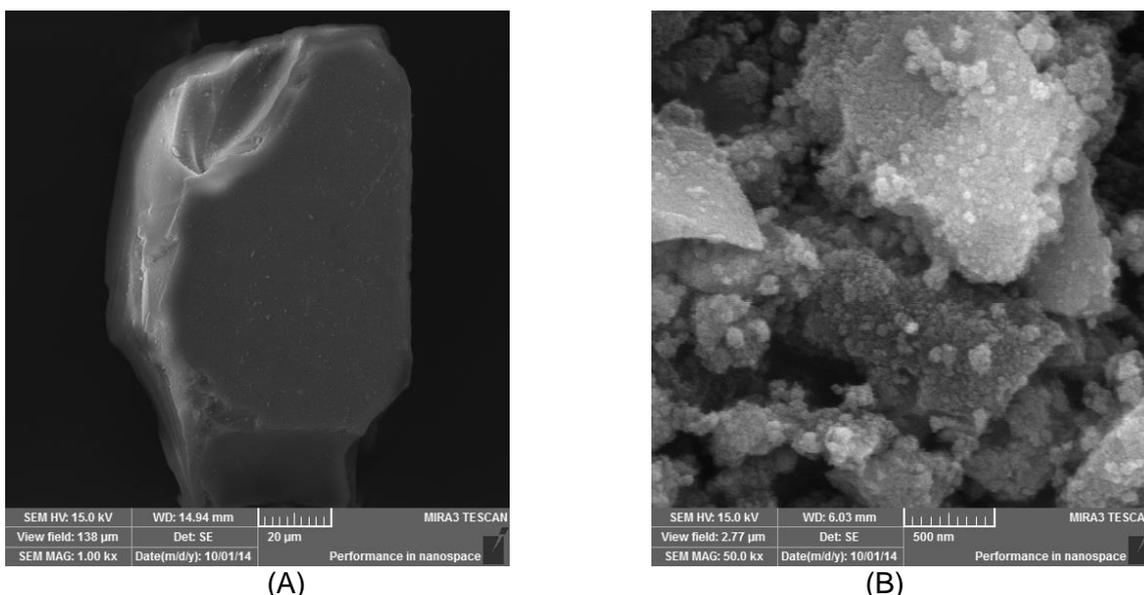


FIGURA 28. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE (A) SiO_2 , AMPLIAÇÃO DE 1KX; E (B) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, AMPLIAÇÃO DE 50KX

Pode-se observar que o SiO_2 é inicialmente constituído por partículas grandes, da ordem de 100 μm . Durante a síntese, o SiO_2 sofre fragmentação, sendo recoberto com partículas de óxido de ferro. Por meio da obtenção de espectros de EDS (Figura 29) de diferentes pontos de uma amostra de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pode ser constatado um recobrimento homogêneo da sílica, uma vez que todos os espectros indicaram a presença de ferro.

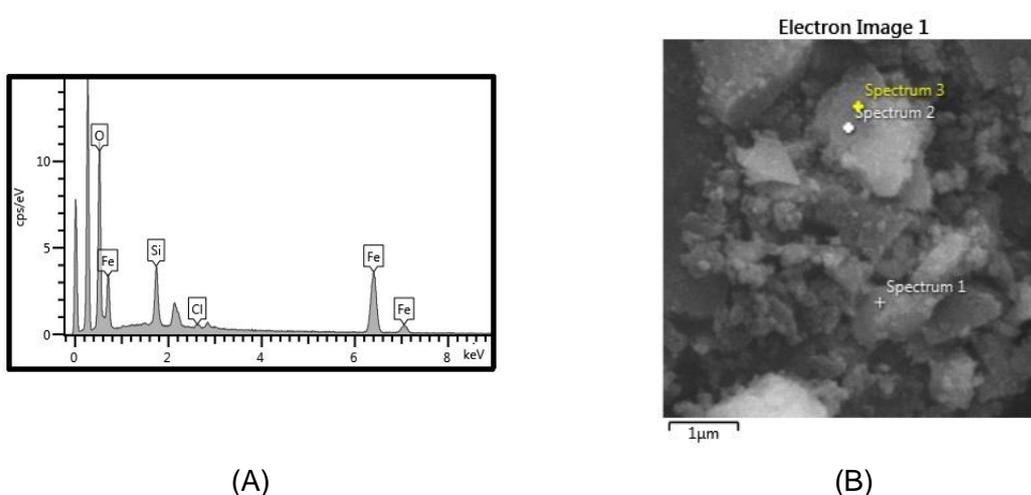


FIGURA 29. (A) ESPECTRO DE EDS DE $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ E (B) IMAGEM DE MEV DA AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS.

O $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi posteriormente caracterizado por difração de raios-X, a fim de se detectar a possível presença de óxidos de ferro, conforme descrito por Hanna

e colaboradores (2007). O difratograma apresentado na Figura 30 mostra reflexões características da hematita, apresentando um máximo em 35° que corresponde à sobreposição dos picos (104) e (110) (CHAUDHARI *et al.*, 2009). Por meio da equação de Scherrer aplicada ao pico (104) estimou-se o tamanho médio de partícula como sendo 11 nm. O espectro Raman do $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Figura 31) confirmou a presença de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que é termodinamicamente mais estável que a magmита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) relatada na síntese de Hanna e colaboradores (2007), na qual foi baseada a síntese deste trabalho (SARTORATTO, *et al.* 2007).

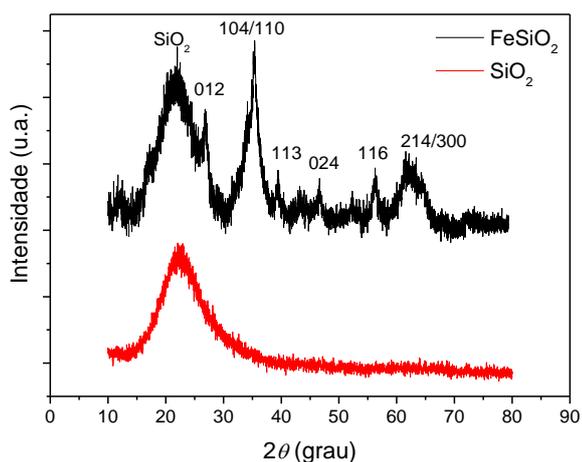


FIGURA 30. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDO PARA $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ E PARA A MATRIZ DE SiO_2 .

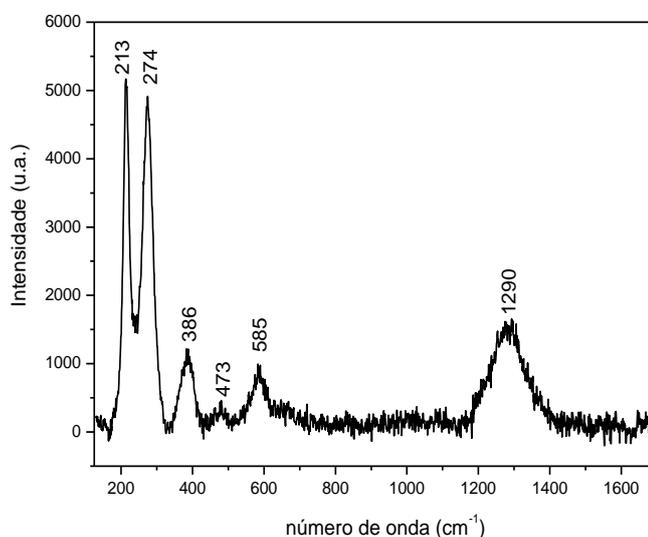


FIGURA 31. ESPECTRO RAMAN OBTIDO PARA $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Observa-se no difratograma da Figura 30 que os picos característicos de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ apresentam-se alargados, o que é decorrente da baixa cristalinidade do óxido sintetizado. A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é obtida sinteticamente a partir da desidratação da goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), e a baixa cristalinidade é comumente observada quando a temperatura em que ocorre a transição é baixa, o que condiz com a síntese realizada nesse trabalho, onde foi empregada temperatura de 60 °C. Na medida em que se aumenta a temperatura, a cristalinidade da hematita aumenta, e picos mais finos podem ser observados em um difratograma de raios X (FARIA e LOPES, 2007).

Apesar de comumente obtida por meio do aumento da temperatura, a transição de fases entre óxidos também pode ser obtida por moagem mecânica. A ruptura mecânica pode gerar impactos na estrutura dos óxidos, ocasionando quebra de ligações químicas, modificações da estrutura cristalina, geração de defeitos e transformações de fases. A obtenção de hematita a partir da trituração de goetita em almofariz é reportada na literatura (GONZÁLEZ; SAGARZAZU; VILLALBA, 2000). No caso deste trabalho, a obtenção de hematita a baixa temperatura também pode ser explicada pelo atrito proporcionado pela sílica no decorrer da síntese do $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Além das bandas características do espectro Raman (Figura 31), a predominância de hematita pode ser inferida pela coloração, uma vez que o óxido $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ é um sólido avermelhado, enquanto que a goetita é um óxido amarelo. Dentre as bandas apresentadas pelo espectro da Figura 31, a que mais caracteriza a hematita é a banda intensa em 1290 cm^{-1} , região na qual a goetita não apresenta bandas (FARIA e LOPES, 2007).

Os espectros infravermelho (Figura 32) mostraram bandas características da sílica gel empregada na síntese, as quais, sendo de elevada intensidade, sobrepuseram-se às que caracterizam vibrações e estiramentos do óxido de ferro (Figura 19). É interessante notar que no SiO_2 predominam bandas largas do estiramento assimétrico Si-O-Si, localizadas entre 1100 e 1200 cm^{-1} , as quais se modificam no espectro do material sintetizado ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), o que sugere alteração na estrutura da sílica. Outras modificações podem ser observadas entre 500 e 1000 cm^{-1} , região na qual são observadas vibrações Fe-O e estiramentos característicos de Fe-O-Si (SARTORATTO et al., 2007; YUAN et al., 2011).

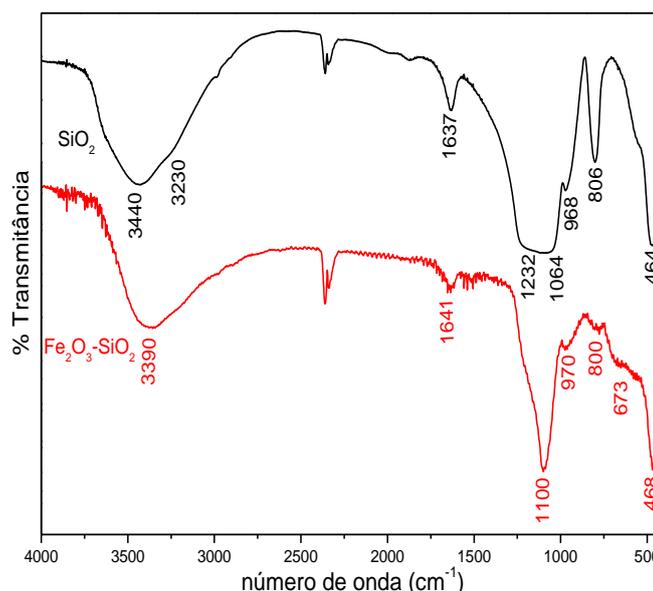
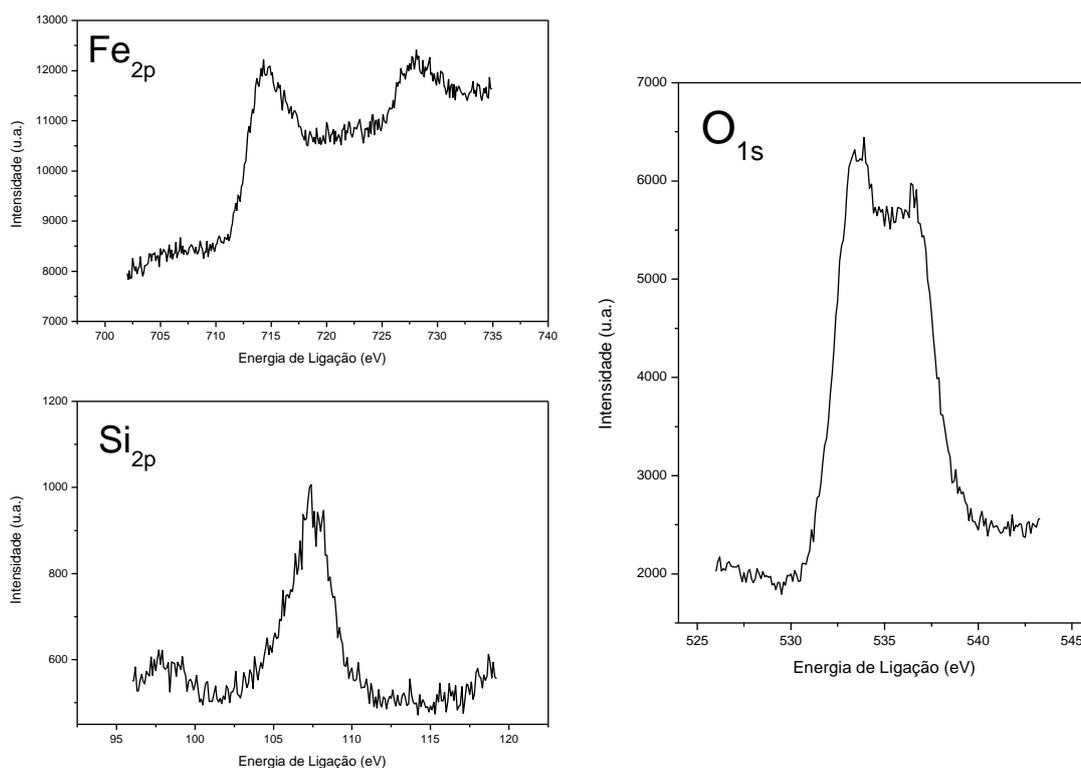


FIGURA 32. ESPECTRO INFRAVERMELHO OBTIDO PARA $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ E PARA A MATRIZ DE SiO_2 .

A partir da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, determinou-se a composição da amostra em termos de porcentagem atômica, bem como as bandas de energia características do material, apresentadas na Figura 33. A análise forneceu a concentração de $\text{Fe}_{2p3/2}$ como 9,96%; de O_{1s} 70,61% e de $\text{Si}_{2p1/2}$ 19,43%.

Por meio da análise dos espectros de XPS observa-se que $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ apresenta um máximo em 531 eV na região de energia de ligação do oxigênio (O_{1s}), referente ao O_{1s} de Fe_2O_3 e outro máximo em 535 eV proveniente do O_{1s} do SiO_2 . A região de energia de ligação do ferro apresenta duas bandas, sendo uma em 711,7 eV ($\text{Fe}_{2p3/2}$) e outra em 725,2 eV ($\text{Fe}_{2p1/2}$). Pode-se observar ainda a região de energia de ligação característica do Si, em 104,6 eV. Conforme sugere a literatura, os espectros de XPS obtidos são condizentes com hematita, porém, não são suficientes para assegurar a presença de um óxido de ferro específico devido à proximidade de energias de ligação desses óxidos (PAPARAZZO, 1987; BRION, 1980; KONNO e NAGAYAMA, 1980).

FIGURA 33. ESPECTROS DE XPS DE $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Após a caracterização do catalisador, o comportamento da adsorção do corante RB-19 foi avaliado em diferentes pH, a fim de se estabelecer um tempo de adsorção prévio às reações de Fenton, minimizando assim os efeitos da adsorção na análise do mecanismo das reações. A Figura 34 apresenta o ensaio realizado, que consistiu da adsorção nos pH 3, 4 e 5 durante 60 minutos, medindo-se a absorbância da solução de corante findo esse tempo. Posteriormente, realizaram-se medidas sucessivas da absorbância da solução de corante RB-19 em pH 3 para verificar o tempo necessário para alcance do equilíbrio de adsorção (Figura 34 B).

Após o ensaio de adsorção foi verificada a necessidade de um tempo de contato de 90 min para se alcançar a condição de equilíbrio do processo de adsorção do corante modelo em pH 3. Trata-se de um tempo de equilíbrio significativamente maior se comparado ao apresentado pela goetita (15 min), o que indica uma elevada área superficial fornecida pela sílica.

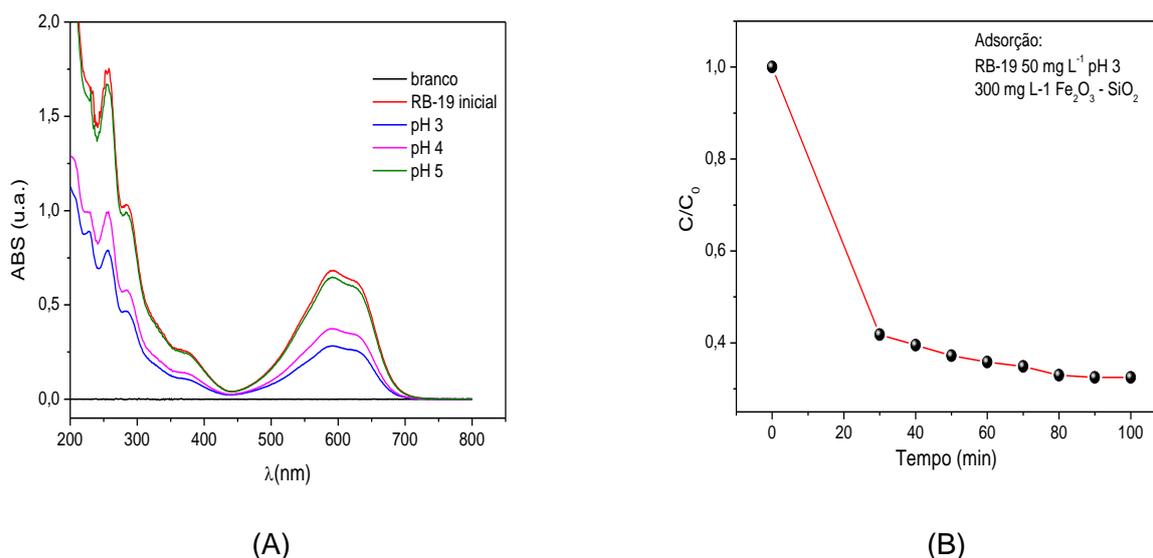


FIGURA 34. ANÁLISE DA ADSORÇÃO DO CORANTE RB-19 50 mg L⁻¹ EM DIFERENTES pH COM Fe₂O₃-SiO₂ 300 mg L⁻¹, SENDO (A) ESPECTROS DE ADSORÇÃO DO CORANTE APÓS 60 MINUTOS E (B) CURVA DE ADSORÇÃO EM pH 3.

As melhores condições de trabalho foram investigadas por um planejamento fatorial 2², com ponto central em triplicata, realizado em pH 3 (Tabela 13). Em valores de pH superiores a 3 não foi possível observar reações de *like*-Fenton em velocidades apreciáveis, impedindo a utilização do pH como variável do planejamento.

Como resposta, avaliou-se a porcentagem de degradação do corante RB-19 empregado na concentração inicial de 50 mg L⁻¹, transcorrido 60 minutos do início das reações de *like*-Fenton. A Tabela 14 apresenta a geratriz do planejamento e as respostas obtidas.

Os efeitos das variáveis concentração de catalisador e H₂O₂, bem como a interação entre elas, foram posteriormente calculados e são apresentados na Tabela 15, que apresenta ainda a estimativa do desvio padrão (σ_{xt}) com 95% de confiança obtido a partir do desvio padrão relativo entre os valores da triplicata do ponto central apresentados na Tabela 14.

TABELA 13. VARIÁVEIS E NÍVEIS EMPREGADOS NO PLANEJAMENTO 2² PARA OTIMIZAR A REAÇÃO DE FENTON COM Fe₂O₃-SiO₂

Variável	(-)	0	(+)
Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ / mg L ⁻¹	100	200	300
H ₂ O ₂ / mg L ⁻¹	25	62,5	100

TABELA 14. GERATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2² E RESPOSTAS EM TERMOS DE CONSTANTE DE VELOCIDADE

Exp.	Cat. (1)	H ₂ O ₂ (2)	1x2	% degradação
1	-	-	+	37,28%
2	+	-	-	55,51%
3	-	+	-	59,64%
4	+	+	+	83,90%
5	0	0		65,87%
5	0	0		68,23%
5	0	0		60,24%

TABELA 15. EFEITOS DAS VARIÁVEIS E EFEITOS DE INTERAÇÃO CALCULADOS PARA O PLANEJAMENTO 2² REALIZADO COM Fe₂O₃-SiO₂

Efeito Cat.	H ₂ O ₂	FexH ₂ O ₂	σ_{xt}
21,24	25,38	3,02	3,35

Da mesma forma como o observado para o planejamento de otimização das reações catalisadas por goetita, não há interação entre as variáveis concentração de Fe₂O₃-SiO₂ e H₂O₂. Desta forma, analisando-se apenas os efeitos de primeira ordem, é observado um aumento na porcentagem de degradação do corante quando aumenta-se a concentração de catalisador ou de peróxido de hidrogênio. Os efeitos de primeira ordem das variáveis são positivos e apresentaram magnitudes semelhantes, o que implica em um aumento da porcentagem de degradação na presença de maiores quantidades de catalisador e maiores concentrações de H₂O₂.

A partir do planejamento, é possível verificar uma maior degradação do corante no Experimento 4, apresentado na Tabela 14, com o uso de 300 mg L⁻¹ de Fe₂O₃-SiO₂ e 100 mg L⁻¹ de H₂O₂. Esses valores são muito inferiores aos necessários na otimização das reações de *like*-Fenton empregando goetita, o que demonstra uma maior eficiência do Fe₂O₃-SiO₂ na degradação do corante RB-19. Neste caso, uma concentração de ferro suportado de aproximadamente 30 mg L⁻¹, calculada a partir da porcentagem de ferro no catalisador fornecida pela análise de XPS, é suficiente para promover as reações de Fenton.

Nestas condições a remoção da cor nos processos fotoassistidos (foto-*like*-Fenton) é praticamente completa em 60 min de tratamento (Figura 35B), com uma constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de 1,23x10⁻³ s⁻¹. Na ausência de radiação (processo *like*-Fenton) a degradação do corante é menos favorecida,

apresentando uma constante de $3,26 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e remoção de cor máxima da ordem de 80 % nos maiores tempos praticados (Figura 35A).

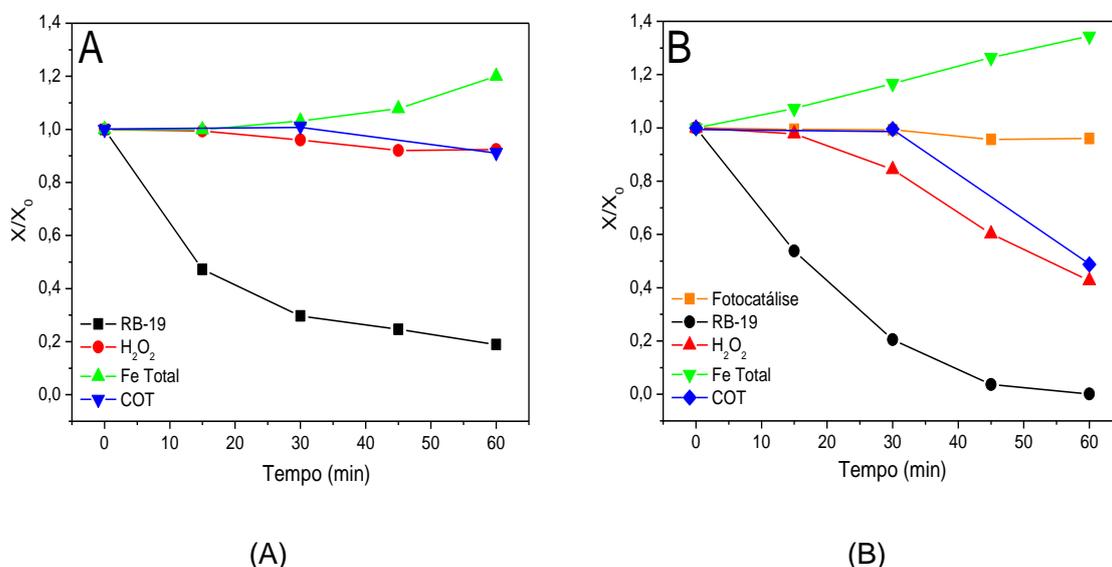


FIGURA 35. MONITORAMENTO NA REDUÇÃO DA ABSORÇÃO EM 591 NM, H_2O_2 , FE TOTAL LIXIVIADO E COT DURANTE REAÇÃO (A) FENTON E (B) FOTO-FENTON REALIZADA COM $Fe_2O_3-SiO_2$ DURANTE 60 MINUTOS. (CORANTE: 20 mg L^{-1} , $Fe_2O_3-SiO_2$: 300 mg L^{-1} , H_2O_2 : 100 mg L^{-1} , PH 3, RADIAÇÃO: UVA).

Observou-se, ainda, que o consumo de H_2O_2 foi significativamente maior nos processos assistidos por radiação, o que justifica a maior eficiência de mineralização observada em função da remoção de COT.

No decorrer de ambas as reações foram observadas lixiviação de Fe em quantidades crescentes, alcançando valores máximos da ordem de $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ para o processo Fenton e $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ para o processo foto assistido após uma hora, conforme ilustra o gráfico da Figura 36. Considerando que a lixiviação ocorre durante a etapa prévia de adsorção, valores similares, da ordem de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ foram lixiviados em decorrência da adição de H_2O_2 ao sistema.

Martínez e colaboradores (2007) avaliaram a lixiviação de ferro de diversos catalisadores suportados em sílica, observando resultados similares aos encontrados neste trabalho com o uso de espécies amorfas de ferro.

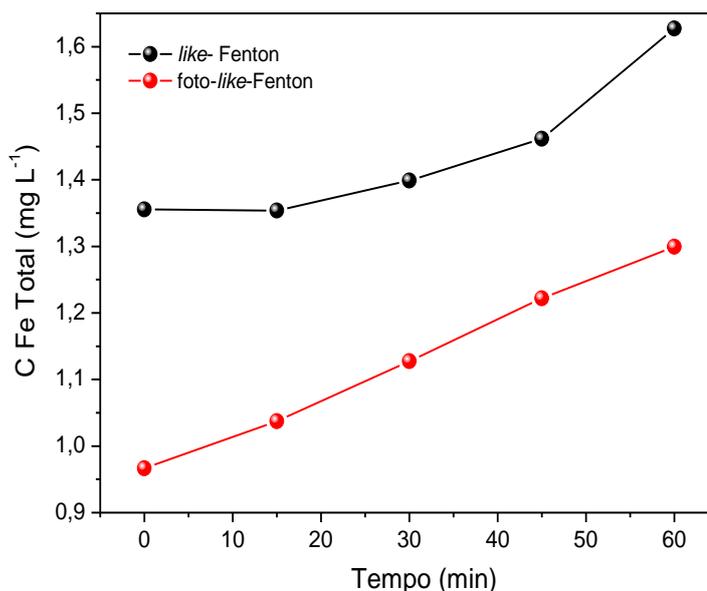


FIGURA 36. PERFIL DO FERRO LIXIVIADO DO $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ DURANTE PROCESSOS DE *LIKE-FENTON* E *FOTO-LIKE-FENTON*.

Outros valores de pH não foram incluídos no estudo, em função da baixa concentração de ferro solubilizado a partir do catalisador suportado e da consequente baixa capacidade de degradação observada em valores de pH superiores a 3. Trata-se de uma observação relevante, uma vez que demonstra a importância da lixiviação de ferro em processos Fenton realizados na presença deste tipo de catalisador.

Para avaliar a importância dos processos homogêneos na reação de Fenton empregando-se $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, aplicou-se a equação da reta que relaciona concentração de ferro e constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, apresentada na Tabela 9. Assim, para o processo *like-Fenton*, cuja constante de velocidade obtida foi equivalente a $3,26 \times 10^{-4}$, obteve-se uma concentração de ferro de $0,33 \text{ mg L}^{-1}$ aplicando-se a equação da reta construída a partir de diferentes concentrações de Fe^{2+} ; e $0,45 \text{ mg L}^{-1}$ para a reta construída com diferentes concentrações de Fe^{3+} . Esses valores indicam que o processo de Fenton pode ser catalisado pelo ferro lixiviado do catalisador, visto que concentrações de ferro da ordem de $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ foram observadas após 60 minutos de reação.

Para a reação foto assistida, a concentração de ferro obtida seguindo o mesmo procedimento foi equivalente para a reta construída com Fe^{2+} e com Fe^{3+} , e igual a $1,7 \text{ mg L}^{-1}$. Este valor é próximo à concentração de ferro determinada durante

a reação de foto-Fenton, que foi de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$, o que indica a forte contribuição do processo homogêneo na reação catalisada por $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Para comprovar a importância do ferro solúvel na decomposição do corante, estudos de Fenton homogêneo empregando $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} (concentração máxima de ferro lixiviado do $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) foram realizados nas mesmas condições de degradação otimizadas para $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, com corante RB-19 50 mg L^{-1} em pH 3 e H_2O_2 na concentração de 100 mg L^{-1} . Esse ensaio, apresentado na Figura 37, comprovou que, após 30 minutos de reação, a porcentagem de degradação é semelhante no Fenton homogêneo e no heterogêneo, sendo equivalente a 55% e 45%, respectivamente. Desta forma, pode-se inferir que o ferro solúvel é o principal responsável pela catálise da reação.

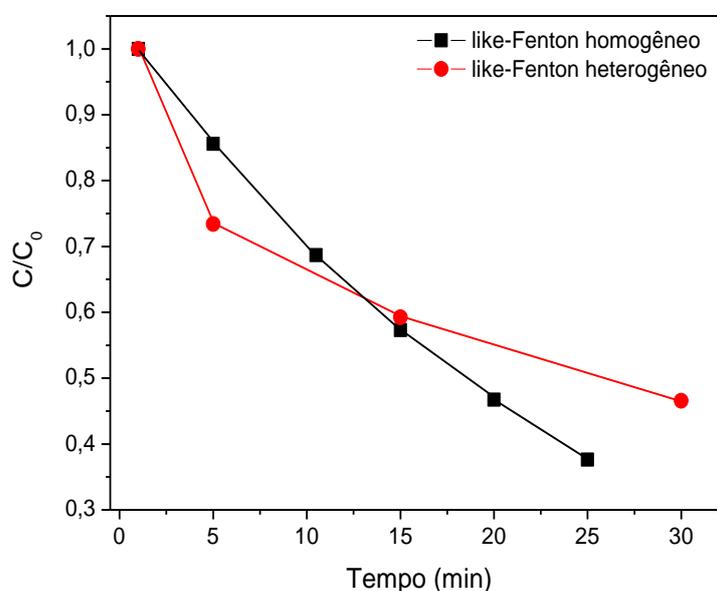


FIGURA 37. *LIKE-FENTON* HOMOGÊNEO COM Fe^{3+} VS. *LIKE-FENTON* HETEROGÊNEO COM $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Uma vez que o óxido de ferro presente no catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi caracterizado como hematita, empregou-se hematita pura em reações de *like-Fenton*, nas condições otimizadas para $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, a fim de se comparar a eficiência dos catalisadores.

Da mesma forma como o observado para o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, a cinética das reações catalisadas por hematita se ajustam à equação de pseudo-primeira ordem. A partir desse ajuste obtiveram-se as constantes de velocidade para as reações de *like-Fenton* e foto-*like-Fenton*, equivalentes à $8,38 \times 10^{-5}$ e $3,52 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,

respectivamente. Esses valores foram inferiores aos obtidos para as reações catalisadas por $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, iguais a $3,26 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $1,23 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, o que representa um aumento na eficiência de degradação do corante RB-19 quando se emprega o óxido suportado em sílica.

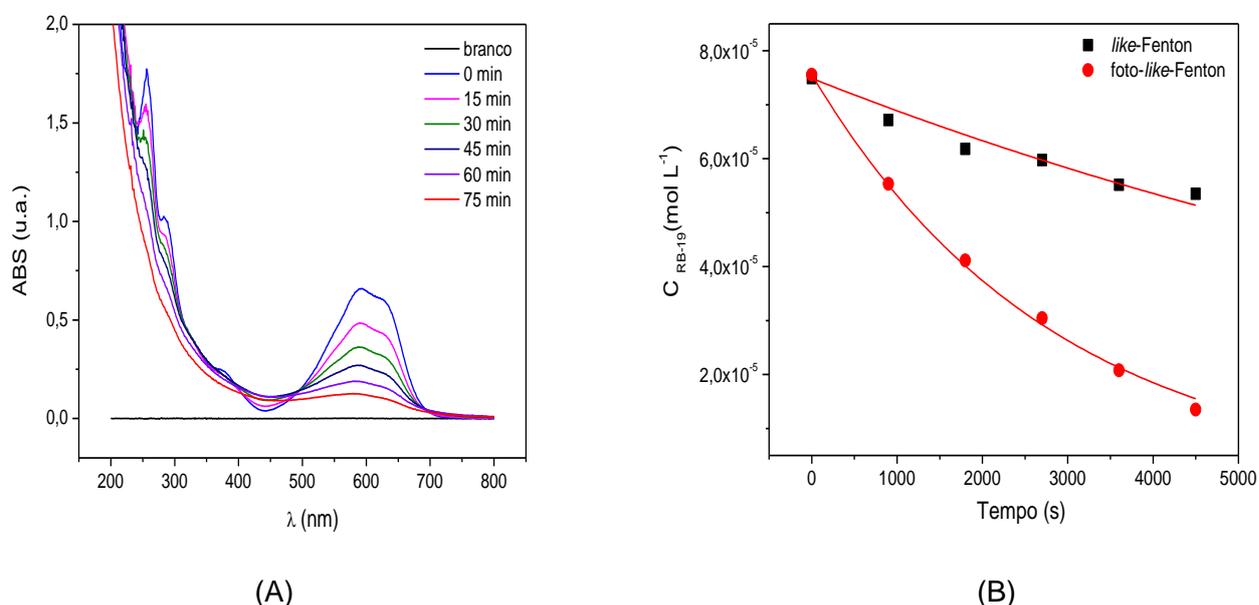


FIGURA 38. *LIKE-FENTON* E *FOTO-LIKE-FENTON* EMPREGANDO HEMATITA COMO CATALISADOR. (A) ESPECTRO DE *FOTO-LIKE-FENTON* E (B) CURVAS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE *LIKE-FENTON* E *FOTO-FENTON* (RB-19 50 mg L^{-1} pH 3; HEMATITA: 300 mg L^{-1} , H_2O_2 : 100 mg L^{-1})

Essa eficiência é ainda maior quando se leva em consideração a porcentagem de ferro presente nos catalisadores. Os estudos com hematita e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foram realizados com a mesma concentração de catalisador, equivalente a 300 mg L^{-1} , o que representa, segundo a porcentagem de Fe fornecida pela análise de XPS, uma concentração de ferro de aproximadamente 210 mg L^{-1} em ferro para a hematita, e 30 mg L^{-1} em ferro para o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

No decorrer de 60 minutos de reação *like-Fenton* com hematita não foi possível observar a presença de ferro solúvel pelo método colorimétrico da ortofenantrolina, provavelmente devido à baixa concentração em que deve ser encontrado em solução, o que possibilita interferência com a banda na região do visível do corante RB-19. Esse resultado sugere que a presença da sílica no catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ facilita o processo de lixiviação de ferro. A partir desses resultados pode-se novamente inferir que a presença de ferro solúvel é a principal

responsável pelo aumento na eficiência dos catalisadores de Fenton heterogêneos.

O mecanismo de degradação do corante RB-19 por reações de *like*-Fenton empregando $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi avaliado com relação à formação de radicais hidroxila por meio da adição de álcool terc-butílico. As condições empregadas neste estudo foram as otimizadas pelo planejamento fatorial, com a concentração de catalisador equivalente a 300 mg L^{-1} , H_2O_2 100 mg L^{-1} e corante RB-19 50 mg L^{-1} em pH 3. O terc-butanol foi adicionado em dois ensaios distintos, após 5 minutos da adição de H_2O_2 e antes da adição de H_2O_2 , na concentração de 15.000 mg L^{-1} . Neste estudo, a temperatura da reação foi monitorada e mantida em $20 \text{ }^\circ\text{C}$, para garantir que os resultados não fossem influenciados pela diferença na temperatura entre a reação controle (*like*-Fenton convencional) e a reação na presença de álcool terc-butílico.

A partir do gráfico apresentado na Figura 39, pode-se verificar que não houve diferença no perfil da reação de *like*-Fenton quando o sequestrante de radicais hidroxila foi empregado. As curvas relacionando concentração do corante em função do tempo, tanto na ausência quanto na presença do álcool terc-butílico, foram ajustadas à equação de velocidade de pseudo-primeira ordem, e as constantes de velocidade aparente foram semelhantes e da ordem de $6,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

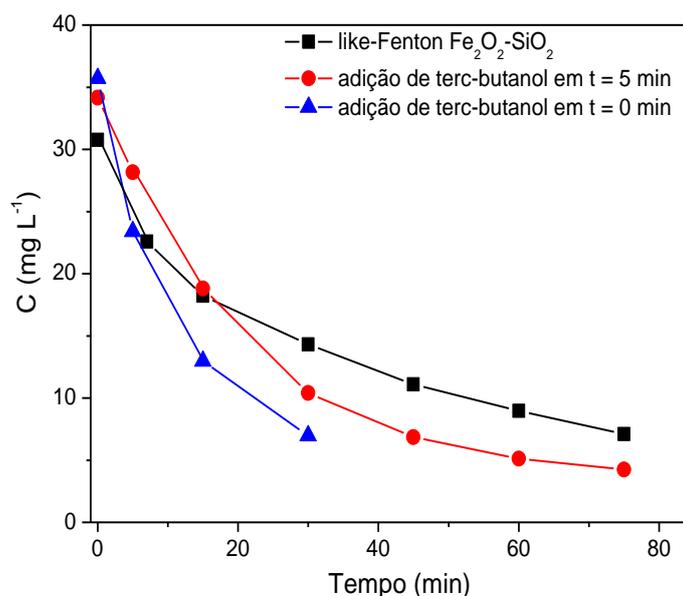


FIGURA 39. ENSAIO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DO AGENTE SEQUESTRANTE DE RADICAL HIDROXILA PARA CATÁLISE COM $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Sendo assim, pode-se concluir que a reação de *like*-Fenton para degradação do corante RB-19 empregando $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ é independente da formação dos radicais hidroxila no tempo avaliado. Como a cinética de degradação é rápida, o tempo de 75 minutos é suficiente para avaliar o comportamento da reação, diferentemente do observado para a goetita. Baseando-se nos resultados obtidos nos experimentos de Fenton homogêneo e comparando-os aos obtidos com o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, pode-se inferir que a elevada tendência em lixiviar ferro apresentada por esse catalisador faz com que a reação seja processada por vias homogêneas.

Assim como o observado para o Fenton homogêneo, o estudo de abstração de radicais hidroxila mostrou que durante o processo devem ser formadas outras espécies oxidantes capazes de degradar rapidamente o corante modelo. Novamente, pode-se sugerir que a formação do HO_2^\bullet seja responsável pela oxidação do corante modelo.

5.2.3 Caracterização e aplicação de Quitosana/Fe em processo Fenton heterogêneos

Ferro imobilizado em matriz de quitosana (QT/Fe) foi sintetizado segundo método descrito por Ngah e colaboradores (2005). Durante a síntese foi observada a mudança na coloração das esferas após o tratamento com Fe, que passaram de brancas a marrom, sendo esse o primeiro indício observado da incorporação de Fe na matriz de quitosana.

Por meio de espectroscopia na região do infravermelho não foi possível a diferenciação das esferas de quitosana antes (QT) e após a reticulação com glutaraldeído (QT/GLU), mas esses espectros puderam ser diferenciados do espectro de QT/Fe (Figura 40). Os espectros de infravermelho a seguir, referentes às QT/GLU e QT/Fe, apresentaram uma banda larga em 3438 cm^{-1} decorrente do estiramento axial de OH sobreposta a N-H. Apresentaram ainda bandas em 1656 e 1580 cm^{-1} , características de deformação axial de carbonila e deformação angular de N-H de amida primária. Em 1074 cm^{-1} foram observadas bandas características de C-O de álcool primário. A principal diferença entre os espectros de QT/GLU e QT/Fe é a banda observada em 617 cm^{-1} no espectro de QT/Fe, que é atribuída à vibração da rede do sítio octaédrico de Fe (RUAN *et al.*, 2001; CHAUHAN *et al.*, 2014).

As imagens de MEV (Figura 41) mostraram que a superfície das esferas apresenta porosidade elevada, assim como diferenças entre a porosidade externa e interna, como pode ser observado no detalhe da Figura 22B que permite a visualização da parte interna da esfera. Essa diferença entre porosidade interna e externa pode ser indicativo de que o tratamento de reticulação com glutaraldeído, aplicado para aumentar a resistência da quitosana, promoveu reações superficiais (LI *et al.*, 2013). As análises de EDS foram realizadas após a reticulação com glutaraldeído e após o tratamento com ferro, sendo que o sinal de Fe em aproximadamente 0,7 KeV só foi observado na QT/Fe, como mostram os espectros da Figura 41.

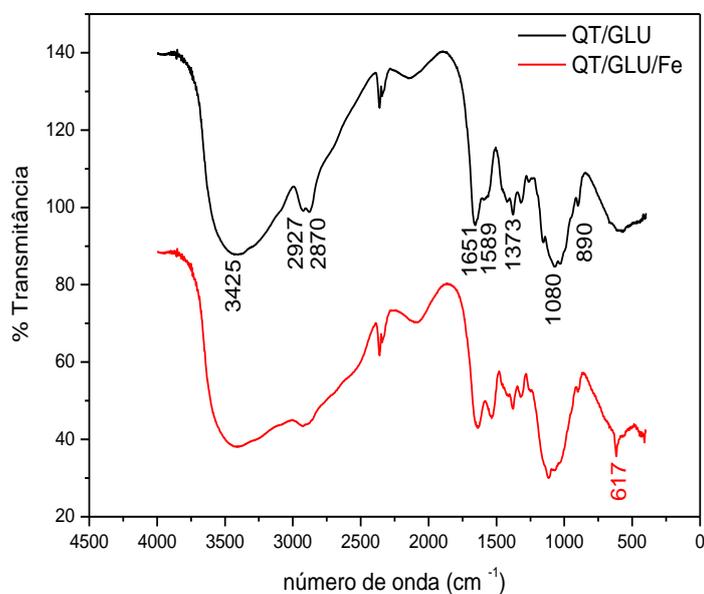


FIGURA 40. ESPECTRO DE FTIR REALIZADO PARA QT/GLU E QT/FE

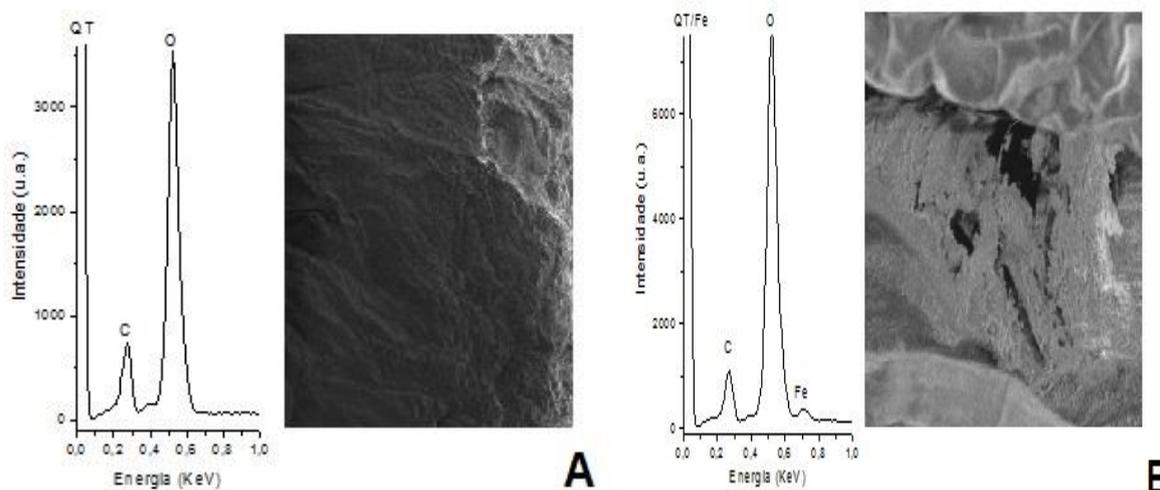


FIGURA 41. ESPECTRO DE EDS E MEV DE (A) QT/GLU E (B) QT/FE

Os estudos empregando quitosana na degradação do corante RB-19 foram realizados em condições otimizadas por SOUZA e colaboradores (2010). Nestas condições, o corante foi completamente removido da solução em 60 min de tratamento (Figura 42A), porém, em grande parte devido à adsorção no suporte de quitosana, como pode ser observado na Figura 42 (B).

Para contornar este inconveniente, e permitir avaliar a real capacidade de degradação fotocatalítica do catalisador suportado, buscaram-se outros corantes com menor afinidade pelo suporte de quitosana. Assim, estudos complementares foram realizados com Rodamina B (20 mg L^{-1}), um corante catiônico com intenso sinal de absorção na região do visível (562 nm).

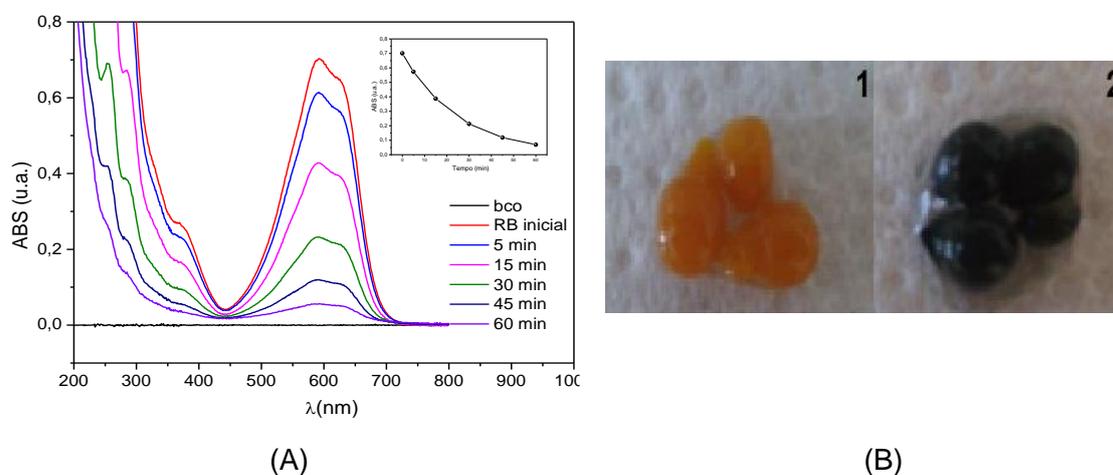


FIGURA 42. (A) ESPECTRO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB-19 (50 ml , 50 mg L^{-1} , $\text{pH } 5$) POR QT/Fe E (B) FOTOGRAFIA DE (1) QT/Fe E (2) QT/Fe APÓS REAÇÃO DE FOTO-FENTON (QT: 20 g L^{-1} ; H_2O_2 100 mg L^{-1}).

Nos estudos de degradação foram utilizadas as mesmas condições descritas anteriormente, porém com uma etapa prévia de adsorção de 60 min. Enquanto o processo Fenton mostrou uma cinética de degradação muito lenta, observando-se cor remanescente mesmo após 4 dias de reação, o processo fotoassistido permitiu eficiente degradação do corante (Figura 43 A), com uma constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de $7,71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Após a reação foto-Fenton não foi possível observar corante adsorvido nas esferas de catalisador (Figura 43 B). Entretanto, o teor de carbono orgânico total em solução aumentou no decorrer do processo (aproximadamente 30% após 2 horas de tratamento), o que sugere lixiviação de componentes das esferas para a solução.

Adicionalmente, não foi observada a presença de ferro solúvel no decorrer da reação, o que sugere lixiviação pouco significativa.

Devido à complexidade da matriz de quitosana, estudos posteriores para avaliação do mecanismo de reação heterogênea não foram realizados.

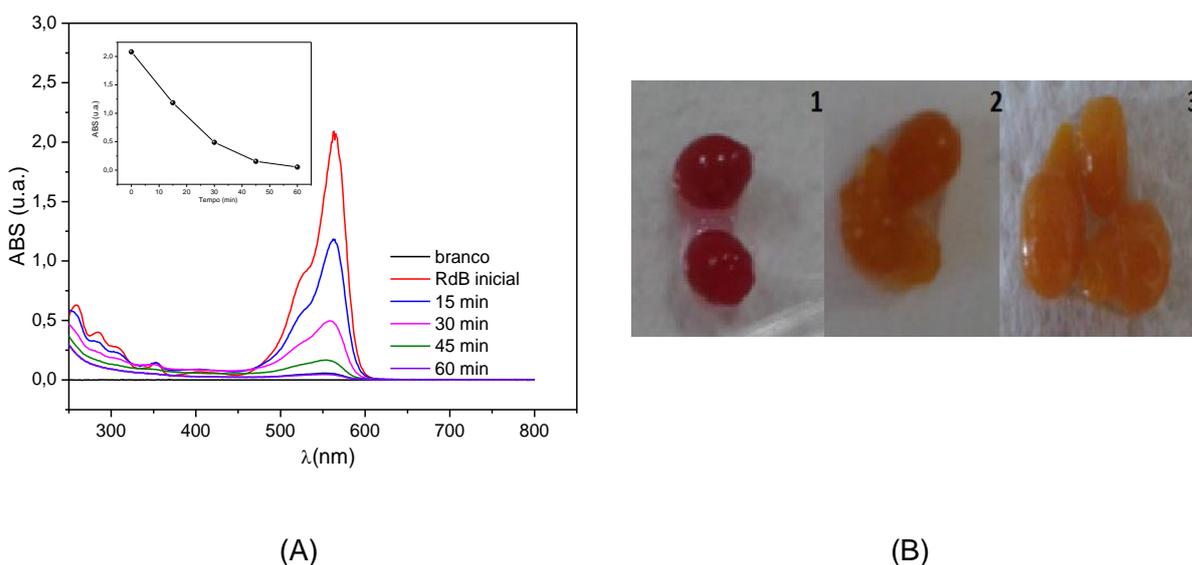


FIGURA 43. (A) ESPECTRO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RDB EM pH 5 POR QT/Fe E (B) FOTOGRAFIA DE (1) QT/Fe APÓS ADSORÇÃO COM RDB (2) QT/Fe APÓS REAÇÃO DE FOTO-FENTON E (3) QT/Fe (QT:20 g L⁻¹; H₂O₂ 100 mg L⁻¹).

5.3 AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE FERRO DOS CATALISADORES GT E $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

A fim de se determinar a relevância de algumas variáveis na lixiviação de ferro durante o processo Fenton, realizou-se um estudo envolvendo planejamento fatorial 2^4 , sendo as variáveis analisadas: concentração de hidroquinona, pH, concentração de H_2O_2 e radiação UVA.

Moléculas com grupamento quinônico são reportadas na literatura como sendo capazes de promover a lixiviação de ferro por meio de processos redutivos. Ortiz de la Plata e colaboradores (2010), por exemplo, observaram que, durante a degradação de 2-clorofenol ocorria a formação de alguns subprodutos, como o clorobenzoquinona e o clorohidroquinona, que eram capazes de promover a lixiviação de Fe (II) da superfície de goetita. Uma vez que o corante modelo RB-19 apresenta um grupamento antraquinona, a formação de intermediários quinônicos pode representar um importante papel na lixiviação de ferro, o que justifica o emprego da concentração de hidroquinona como uma das variáveis do planejamento.

A avaliação do pH é importante na análise da lixiviação de ferro, sendo o pH ácido reportado na literatura como ideal para promover o processo em óxidos de ferro (LU; CHEN; HUANG, 2002; ORTIZ DE LA PLATA, 2010). A radiação também pode interferir na lixiviação de ferro, pois a incidência de radiação promove alterações na superfície dos catalisadores (LIU; YOU; CHEN, 2009). Para medir a quantidade de radiação emitida pela lâmpada de mercúrio envolta pelo bulbo de vidro, empregou-se um radiômetro UVA (INSTRUTHERM modelo MRUR 202), sendo que diferentes intensidades de radiação foram atingidas por meio da alteração da distância entre o bulbo de vidro e a superfície do reator. A concentração de H_2O_2 também pode ser capaz de interferir no processo de lixiviação, uma vez que essa molécula interage com a superfície dos catalisadores (ORTIZ DE LA PLATA, et al., 2010).

Na Tabela 16 se apresentam as variáveis e os níveis empregados nos experimentos do planejamento fatorial, que foram idênticas para os dois catalisadores estudados (goetita e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$).

A Tabela 17 mostra a geratriz do planejamento fatorial e as respostas obtidas

em termos de concentração de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe total para a goetita.

Os efeitos calculados para as variáveis de primeira ordem e de interação, bem como a estimativa do desvio padrão com 95% de confiança calculada a partir da quintuplicata do ponto central, são apresentados na Tabela 18.

TABELA 16. VARIÁVEIS E NÍVEIS EMPREGADOS NO PLANEJAMENTO 2^4 PARA AVALIAR A LIXIVIAÇÃO DE FERRO DE GOETITA

Variável	(-)	0	(+)
(1) Hidroquinona / mg L^{-1}	0	5	10
(2) pH	2	4	6
(3) $h\nu$ / $\mu\text{W cm}^{-2}$	0	250	500
(4) H_2O_2 / mg L^{-1}	0	100	200

TABELA 17. GERATRIZ DO PLANEJAMENTO 2^4 E RESPOSTAS PARA AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE FERRO DE GOETITA EM TERMOS DE Fe^{2+} , Fe^{3+} E Fe TOTAL.

EXP	HQ	pH	$h\nu$	H_2O_2	R Fe^{2+}	R Fe^{3+}	R Fe Total
1	-	-	-	-	0,24	0,04	0,28
2	+	-	-	-	0,13	0,02	0,15
3	-	+	-	-	0	0	0
4	+	+	-	-	0	0	0
5	-	-	+	-	0,40	0,02	0,42
6	+	-	+	-	0,35	0,02	0,38
7	-	+	+	-	0	0	0
8	+	+	+	-	0	0	0
9	-	-	-	+	0	0,26	0,26
10	+	-	-	+	0,22	0,02	0,24
11	-	+	-	+	0	0	0
12	+	+	-	+	0	0,01	0,01
13	-	-	+	+	0	0,31	0,31
14	+	-	+	+	0,30	0,01	0,31
15	-	+	+	+	0	0	0
16	+	+	+	+	0,08	0,03	0,11
17	0	0	0	0	0,06	0,01	0,07
18	0	0	0	0	0,04	0,02	0,06
19	0	0	0	0	0,03	0,02	0,05
20	0	0	0	0	0,04	0,03	0,07
21	0	0	0	0	0,04	0,02	0,06

TABELA 18. EFEITOS DE PRIMEIRA ORDEM E DE INTERAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PLANEJAMENTO 2⁴ PARA AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE FERRO DA GOETITA

Efeito	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe Total
1	0,03	-0,03	-0,01
2	-0,20	-0,08	-0,28
3	0,07	0,003	0,07
4	-0,06	0,07	0,002
12	-0,04	0,07	0,04
13	0,03	-0,002	0,02
14	0,09	-0,06	0,04
23	-0,05	0,001	-0,05
24	0,08	-0,06	0,03
34	-0,03	0,01	-0,02
123	-0,007	0,006	-0,001
124	-0,08	0,07	-0,006
234	0,05	-0,006	0,04
134	0,01	-0,01	0,002
1234	0,008	0,01	0,02
σ_{xt}	0,03	0,02	0,02

Tomando como referência o desvio padrão calculado a partir da quintuplicata do ponto central, com 95% de confiança, é possível verificar que todas as variáveis avaliadas apresentam significativos efeitos de primeira ordem, com exceção do H₂O₂ para lixiviação de Fe total. A presença de hidroquinona apresenta um efeito positivo na lixiviação de Fe²⁺ e, em função do seu caráter redutor, um efeito negativo na lixiviação de Fe³⁺. Como esperado, o efeito do pH é negativo para ambas espécies de ferro, o que implica em favorecimento da lixiviação em condições de elevada acidez. Com relação à presença de radiação é possível verificar um efeito benéfico na lixiviação de Fe²⁺, decorrente do processo de foto redução das formas férricas. Por sua vez, o aumento da concentração de peróxido favorece a lixiviação de Fe³⁺ com a mesma ordem de magnitude que desfavorece a lixiviação de Fe²⁺, obviamente em função da sua ação oxidante.

Embora os efeitos antes mencionados sejam bastante previsíveis, observa-se a existência de vários efeitos de ordem superior, o que faz com que o efeito de cada variável não possa ser avaliado de forma isolada. O gráfico de Pareto apresentado na Figura 44 ilustra a magnitude e significância dos efeitos obtidos para lixiviação de Fe total.

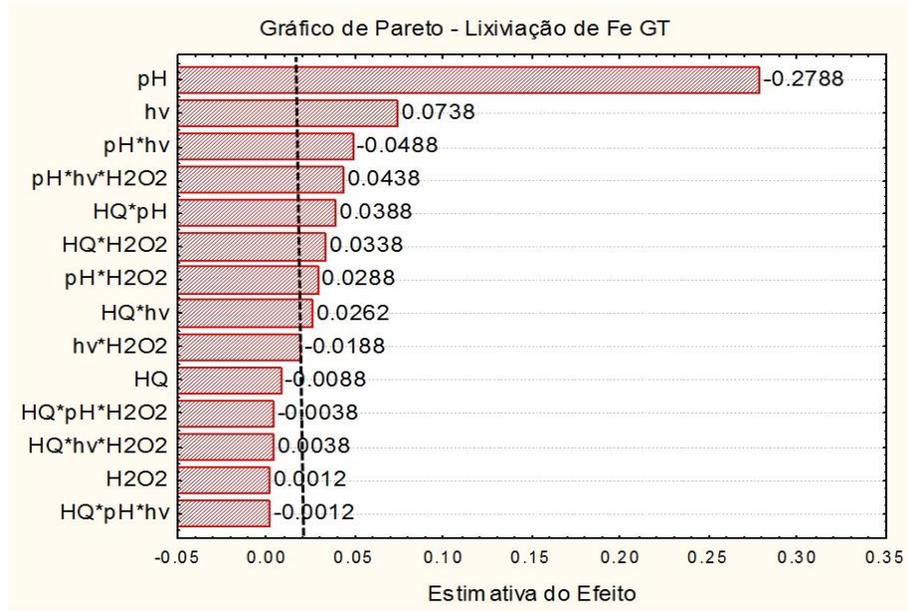
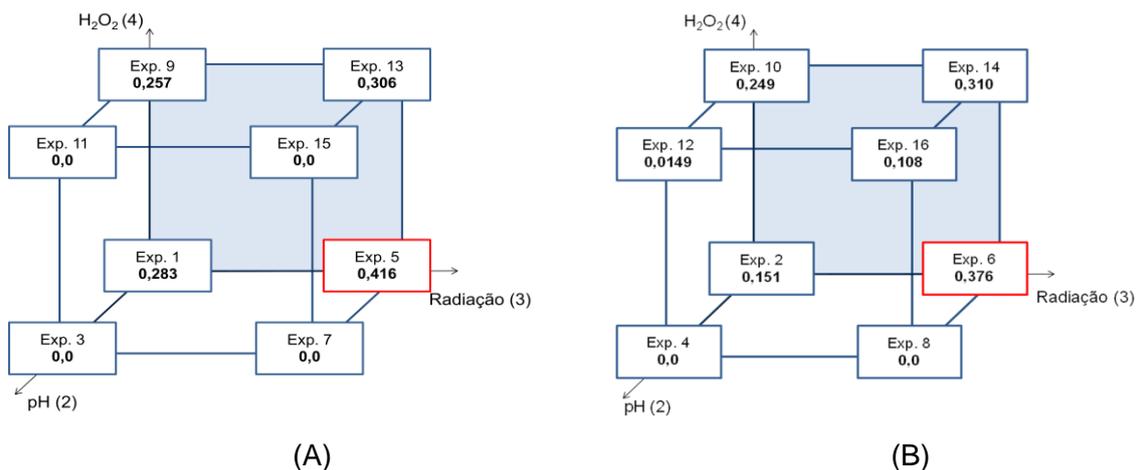


FIGURA 44. GRÁFICO DE PARETO PARA LIXIVIAÇÃO DE FERRO EM GOETITA

Por meio da análise da Figura 44, observa-se que o efeito de terceira ordem com maior significância ocorre entre pH, radiação e H₂O₂, sendo ilustrado na representação geométrica da Figura 45.

FIGURA 45. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA INTERAÇÃO 234 DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2⁴, (A) EM NÍVEL BAIXO E (B) EM NÍVEL ALTO DA VARIÁVEL HIDROQUINONA (1).

Pela análise da Figura 45, percebe-se que o pH é uma importante variável no processo, sendo que em pH 6 só é possível observar a lixiviação na presença de hidroquinona, como mostra a Figura 45 (B) nos vértices correspondentes aos experimentos 12 e 16. Isto é um indicativo de que a presença de um redutor promove a lixiviação redutiva do ferro na goetita, sendo que esse efeito só é

observado na presença de H₂O₂ e é mais significativo na presença de radiação.

A influência do peróxido de hidrogênio no processo de lixiviação de ferro da goetita foi estudada por Lu e colaboradores (2002), que expuseram que o baixo potencial de redução do H₂O₂, aliado à incapacidade de formação de complexos com o ferro, ocasiona baixa influência na promoção de lixiviação redutiva. Essa baixa influência pode ser observada comparando-se os experimentos 1 e 9 da Figura 45 (A), realizados em um mesmo pH e na ausência de radiação. Entretanto, quando se avalia a interação representada na Figura 45 (B), percebe-se que a presença do redutor hidroquinona e de H₂O₂ aumentam a lixiviação de ferro em pH 6, provavelmente em decorrência da possibilidade de outras interações com a superfície do catalisador nesse pH. Araújo e colaboradores (2011) propuseram um mecanismo de lixiviação de ferro de hematita no qual a presença de peróxido seria capaz de promover a dissolução redutiva de ferro em meio ácido, a partir da seguinte reação:



Analisando apenas a face posterior dos cubos da Figura 45, onde o pH dos experimentos é 2, a incidência de radiação provoca maior liberação de ferro, conforme indicam os experimentos 1 e 5, enquanto que o aumento ocasionado pela ausência de H₂O₂ não é tão pronunciado, como observam-se nas respostas dos experimentos 1 e 9.

Os experimentos foram também conduzidos para Fe₂O₃-SiO₂, sendo a geratriz do planejamento fatorial e as respostas obtidas em termos da concentração de Fe²⁺, Fe³⁺ e Fe total apresentadas na Tabela 19 abaixo.

Os efeitos calculados para as variáveis de primeira ordem e de interação, bem como a estimativa do desvio padrão com 95% de confiança calculada a partir da quintuplicata do ponto central, são apresentados na Tabela 20.

TABELA 19. GERATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2⁴ E RESPOSTAS PARA AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE FERRO DE Fe₂O₃-SiO₂ EM TERMOS DE Fe²⁺, Fe³⁺ E Fe TOTAL.

EXP	HQ	pH	hv	H ₂ O ₂	R Fe ²⁺	R Fe ³⁺	R Fe Total
1	-	-	-	-	0,14	13,05	13,20
2	+	-	-	-	9,96	3,80	13,76
3	-	+	-	-	0	0,002	0,002
4	+	+	-	-	0	0,004	0,004
5	-	-	+	-	0,32	9,64	9,96
6	+	-	+	-	8,96	2,32	11,28
7	-	+	+	-	0	0,01	0,01
8	+	+	+	-	0	0,03	0,03
9	-	-	-	+	0,28	12,00	12,25
10	+	-	-	+	1,44	11,00	12,42
11	-	+	-	+	0	0	0
12	+	+	-	+	0	0,05	0,05
13	-	-	+	+	2,04	8,18	10,22
14	+	-	+	+	0,59	10,04	10,63
15	-	+	+	+	0	0	0
16	+	+	+	+	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0,07	0,07
18	0	0	0	0	0,08	0,02	0,10
19	0	0	0	0	0,07	0,03	0,10
20	0	0	0	0	0,04	0,02	0,06
21	0	0	0	0	0,08	0,03	0,11

TABELA 20. EFEITOS DE PRIMEIRA ORDEM E DE INTERAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS EMPREGADAS NO PLANEJAMENTO 2⁴ PARA AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE FERRO DE Fe₂O₃-SiO₂.

Efeito	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe Total
1	2,12	-1,83	0,29
2	-2,97	-8,74	-11,70
3	0,01	-1,20	-1,19
4	-1,88	1,54	-0,34
12	-2,27	1,97	-0,30
13	-0,47	0,59	0,12
14	-2,34	2,18	-0,16
23	-0,01	1,20	1,19
24	1,88	-1,54	0,34
34	0,22	0,01	0,23
123	0,47	-0,60	-0,13
124	2,34	-2,17	0,17
234	-0,22	-0,03	-0,25
134	-0,18	0,11	-0,07
1234	0,18	-0,12	0,05
σxt	0,11	0,05	0,09

Novamente, optou-se por interpretar as respostas em termos da lixiviação de Fe total, construindo-se o gráfico de Pareto apresentado na Figura 46. O efeito de terceira ordem com maior significância foi observado entre as variáveis pH, incidência de radiação e presença de H_2O_2 , para o qual foi realizada a interpretação geométrica apresentada na Figura 47.

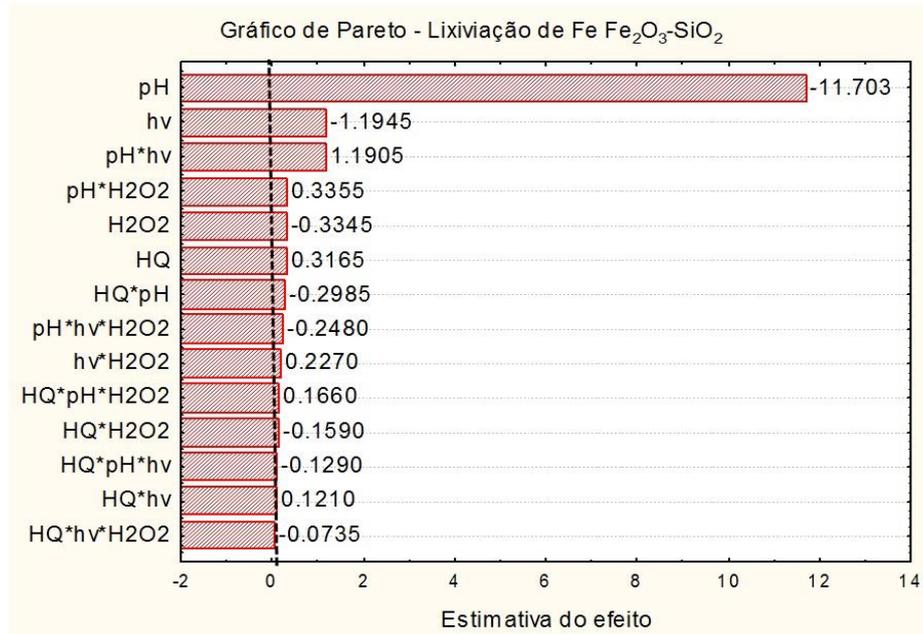


FIGURA 46. GRÁFICO DE PARETO PARA LIXIVIAÇÃO DE FERRO EM HEMATITA SUPORTADA EM SÍLICA

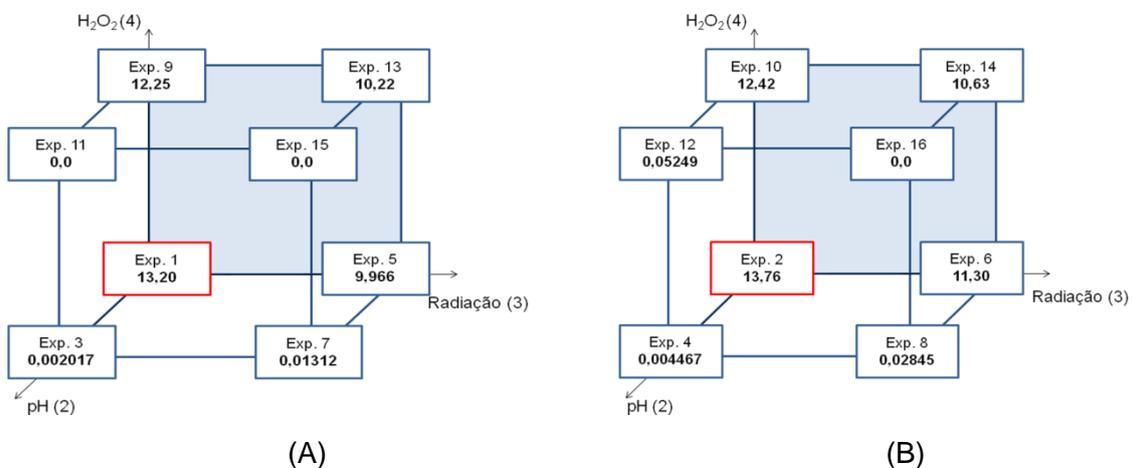


FIGURA 47. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DA INTERAÇÃO 234 DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^4 , (A) EM NÍVEL BAIXO E (B) EM NÍVEL ALTO DA VARIÁVEL HIDROQUINONA (1).

Observa-se que o $Fe_2O_3-SiO_2$ apresenta maior tendência em lixiviar ferro, sendo possível observar a lixiviação de pequenas quantidades de ferro em pH 6,

mesmo sem a ação do redutor hidroquinona, diferentemente do que foi previamente constatado para a goetita. Assim, a concentração máxima de ferro total observado chegou a 13,76 mg L⁻¹ para o Fe₂O₃-SiO₂, enquanto que para a goetita a maior concentração de ferro foi de apenas 0,416 mg L⁻¹. Como pode se observar na Figura 46, a radiação e a concentração de peróxido não contribuem para a lixiviação de ferro, sendo as maiores respostas obtidas na ausência dessas variáveis.

A partir da comparação da concentração de Fe lixiviado pelo Fe₂O₃-SiO₂ nos experimentos do planejamento fatorial 2⁴, realizados na ausência do corante modelo, e da concentração observada durante as reações de *like*-Fenton, percebe-se que a presença do corante inibe fortemente a liberação do ferro. Desta forma, durante as reações de *like*-Fenton a concentração máxima de ferro lixiviado observada foi de 1,70 mg L⁻¹, enquanto que nos experimentos realizados sem a presença do corante essa concentração chegou a 13,8 mg L⁻¹.

Araújo e colaboradores (2011) constataram a inibição na liberação de ferro de hematita durante a degradação do corante vermelho reativo 243, que passou de 0,68 mg L⁻¹ apenas na presença de H₂O₂ para 0,49 mg L⁻¹ na presença do corante. Nesse trabalho, os autores atribuíram a inibição às interações da molécula do corante com a superfície do catalisador. Uma vez que o Fe₂O₃-SiO₂ apresenta elevada área superficial, característica comprovada pela elevada adsorção do corante modelo, é possível que a interação da molécula do corante com o catalisador iniba a liberação do ferro em solução.

Os catalisadores analisados pelo ensaio do planejamento fatorial interagem de forma diferenciada com a radiação incidente e com o peróxido, sofrendo processos diferentes de lixiviação. A principal diferença entre o processo de lixiviação de Fe₂O₃-SiO₂ e goetita, que pode ser observada comparando-se as tabelas 17 e 19, é o estado de oxidação do ferro solúvel encontrado após o processo. Fe₂O₃-SiO₂ apresenta tendência de lixiviar Fe³⁺, enquanto que goetita libera em solução maiores quantidades de Fe²⁺. Desta forma, pode-se dizer que a dissolução de ferro para a goetita ocorre de forma redutiva, enquanto que no Fe₂O₃-SiO₂ é observada dissolução ácida. As equações a seguir representam o processo de dissolução para cada catalisador (CHOU; HUANG; HUANG, 2001):



O $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ apresenta elevada tendência em lixiviar ferro, bastando que o pH do meio esteja ácido para que grandes quantidades de ferro sejam quantificadas em solução. Como o ferro é lixiviado na forma de Fe^{3+} , processos que favoreçam a redução do ferro na superfície do catalisador desfavorecem, ou não interferem na solubilização do ferro, como pode ser observado comparando-se os experimentos 1 e 5 da Figura 47, que mostram que a incidência de radiação reduz a lixiviação de ferro. Além disso, comparando-se as Figuras 47 (A) e (B), percebe-se que a presença do redutor hidroquinona não interferiu significativamente nas respostas. Araújo e colaboradores (2011) também constataram maior liberação de Fe^{3+} ao avaliarem a lixiviação ácida de ferro do óxido hematita. Porém, diferentemente do observado neste trabalho, os autores propuseram rotas de lixiviação redutiva na presença de H_2O_2 ao constatarem Fe^{2+} na presença desta substância.

Já a goetita apresenta lixiviação redutiva, e baixa tendência em liberar ferro, mesmo em pH ácido. Neste caso, a lixiviação é favorecida com a incidência de radiação, que pode dar origem a um processo redutivo, visto que o Fe^{3+} pode ser convertido a Fe^{2+} na superfície de catalisadores com a incidência de radiação (LIU; YOU; CHEN, 2009). Sendo assim, as reações de Fenton catalisadas por goetita podem ocorrer na superfície desse catalisador. Em pH 6 a reação é iniciada exclusivamente de forma heterogênea, na superfície do catalisador, sendo que os subprodutos de degradação com grupamentos quinônicos podem dar origem a processos homogêneos. A tendência da lixiviação redutiva observada para a goetita é condizente com outros trabalhos encontrados na literatura (CHOU; HUANG; HUANG, 2001; ORTIZ DE LA PLATA; ALFANO; CASSANO, 2010)

5.4 PROPOSTA DO MECANISMO DE REAÇÃO DE *LIKE*-FENTON E FOTO-FENTON HETEROGÊNEO DOS CATALISADORES ESTUDADOS NESTE TRABALHO

Após avaliar os resultados obtidos no decorrer deste trabalho, fundamentando-se principalmente na determinação das constantes de velocidade das reações, nos ensaios com adição de sequestrante de radical $\cdot\text{OH}$ e no estudo do

processo de lixiviação de ferro dos catalisadores, é possível inferir que:

- a) O processo Fenton homogêneo catalisado por Fe^{2+} ocorre em duas etapas: Na etapa rápida ocorre a formação de elevada quantidade de radical hidroxila. Nessa etapa, o corante é rapidamente degradado, sendo que a rápida redução no máximo de absorção sugere que a quebra do grupamento cromóforo pela ação dos radicais $\cdot\text{OH}$ é a reação mais rápida. A etapa lenta ocorre devido a maior formação de espécies de Fe^{3+} , que reagem mais lentamente para a formação de radicais, e também devido à formação de espécies recalcitrantes. Foi possível comprovar que o radical hidroxila não é o único responsável pela reação de degradação, e que espécies como $\text{HO}_2\cdot$ podem ter participação importante nesse processo. Na presença de sequestrante de radical hidroxila, a reação (5), que leva a formação de Fe^{3+} é favorecida pelo deslocamento do equilíbrio da reação. Assim, as reações (8), (9) e (10) são propagadas com rapidez e a espécie oxidante $\text{HO}_2\cdot$ é formada, possibilitando a reação (7), cujo produto é o nucleófilo HO_2^- .



- b) A goetita possui mecanismo redutivo de liberação de ferro, pois sua estrutura cristalina é constituída por átomos de Fe^{3+} , mas grande parte do ferro quantificado em solução durante os experimentos de análise das variáveis que influenciam a lixiviação foi Fe^{2+} . Maiores quantidades de ferro solúvel só são observadas na presença de radiação e de um agente redutor. No caso do corante modelo avaliado, a hidroquinona é um dos primeiros subprodutos de degradação com ação redutora a serem formados após o início da reação *like*-Fenton. Sendo assim, uma via heterogênea, com a decomposição do H_2O_2 ocorrendo na superfície do catalisador, é predominante e inicia a reação de *like*-Fenton. Entretanto,

uma pequena contribuição de reações homogêneas não pode ser completamente descartada. Para as reações de foto-*like*-Fenton, a radiação, aliada ao pH ácido do meio, é responsável por liberar maiores quantidades de Fe^{2+} em solução. Desta forma, a contribuição de reações homogêneas torna-se maior nessas condições. Os experimentos com sequestrante de radical hidroxila mostraram que esses radicais não são os principais responsáveis pelo processo de degradação, sendo que a formação do oxidante HO^{\bullet}_2 é muito favorecida, tanto em solução quanto na superfície do catalisador. Como a goetita é composta por átomos de Fe^{3+} , que reagem com peróxido sem formação de radical hidroxila diretamente, mas com formação de HO^{\bullet}_2 e HO_2^- , a reação pode ser iniciada mesmo na presença de um sequestrante de radical hidroxila. A Figura 48 representa as possíveis vias de decomposição do H_2O_2 em *like*-Fenton com goetita.

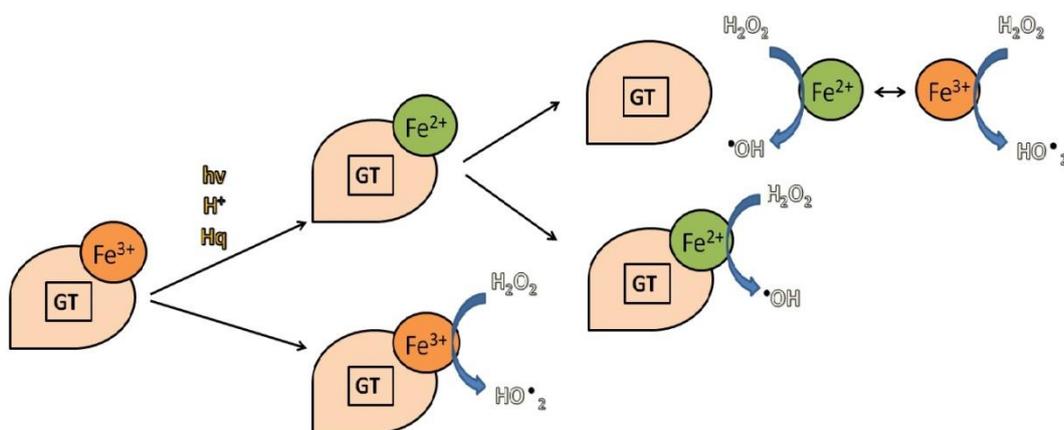


FIGURA 48. POSSÍVEIS MECANISMOS PROPOSTOS PARA DECOMPOSIÇÃO DO H_2O_2 EM *LIKE*-FENTON COM GOETITA

- c) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ é um catalisador com a superfície recoberta pelo óxido hematita. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ apresenta elevada tendência em liberar Fe^{3+} em solução, via mecanismo de dissolução ácida. O ferro lixiviado desempenha importante papel para a propagação da reação, com geração rápida de radicais oxidantes. Novamente, o radical $^{\bullet}\text{OH}$ não é o principal responsável pela degradação do corante, pois a presença do Fe^{3+} em solução desencadeia as reações homogêneas (8), (9) e (10) anteriormente descritas. Como a presença do corante no catalisador inibe a liberação de ferro, a reação é iniciada pelo ferro liberado nos primeiros instantes em

que o catalisador é submetido à adsorção do corante (Figura 49).

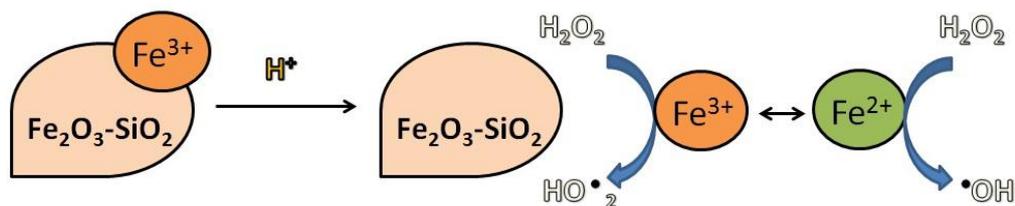


FIGURA 49. POSSÍVEIS MECANISMOS PROPOSTOS PARA DECOMPOSIÇÃO DO H_2O_2 EM LIKE-FENTON COM GOETITA

- d) A quitosana/Fe é capaz de promover reações de Fenton apenas se o substrato de degradação for capaz de ser adsorvido, porém por meio de interações fracas com a matriz. Como não foi possível quantificar ferro em solução durante as reações de *like*-Fenton, é possível que o processo de decomposição do H_2O_2 ocorra na superfície do catalisador (Figura 50).

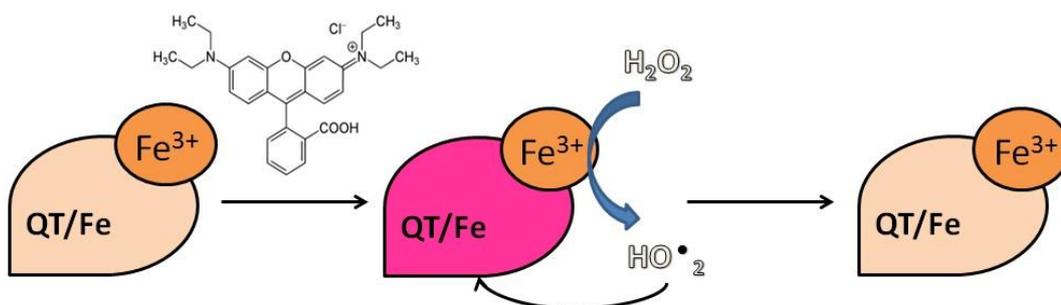


FIGURA 50 POSSÍVEL MECANISMO PROPOSTO PARA DECOMPOSIÇÃO DO H_2O_2 EM LIKE-FENTON COM QUITOSANA/FERRO

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

A degradação do corante modelo (RB-19) por processos Fenton em fase homogênea segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, com constantes de velocidade que mostram valor máximo em pH 3 e na presença de elevadas concentrações de catalisador.

Processos Fenton e foto-Fenton homogêneos catalisados por Fe^{2+} e Fe^{3+} mostraram eficiências semelhantes na degradação do corante modelo, sendo que a remoção do teor de carbono orgânico após duas horas de reação foi de aproximadamente 30% com ambos os catalisadores. Entretanto, a remoção de carbono orgânico total e, conseqüentemente, a mineralização do corante e dos subprodutos de degradação é favorecida nos processos fotoassistidos, nos quais foi possível observar 80% de remoção de carbono após duas horas de reação.

A participação do radical hidroxila nas reações de Fenton homogêneas foi avaliada por meio da adição de sequestrante de radicais, que não foram capazes de impedir o início das reações, mas reduziram a eficiência da porcentagem de degradação. Esse estudo comprovou a participação de outras espécies nas reações de Fenton, como o radical hidroxila e o ânion superóxido, gerados principalmente a partir da catálise com Fe^{3+} .

A goetita foi sintetizada e caracterizada de acordo com métodos descritos na literatura. Os estudos de degradação por processos Fenton e foto-Fenton mediados pela goetita apresentaram menor eficiência quando comparados aos processos homogêneos, o que, em primeira análise, sugere importância do processo de solubilização de formas férricas ou ferrosas. Não foi observada redução no teor de carbono orgânico durante as reações catalisadas por goetita.

Da mesma forma como o observado para os processos homogêneos, a adição de sequestrante de radicais hidroxila não alterou significativamente o perfil das reações catalisadas por goetita, o que novamente sugere a participação de outras espécies oxidantes no processo.

A avaliação dos fatores que afetam a lixiviação de espécies de ferro da superfície da goetita mostrou que esse processo é promovido pela redução do Fe^{3+} da superfície, que ocorre na presença de hidroquinona e na exposição à radiação.

O catalisador de óxido de ferro suportado em sílica foi caracterizado como hematita com características amorfas atribuídas pela sílica. Este catalisador foi o que

apresentou melhores resultados para degradação do corante RB-19, atribuídos à lixiviação de ferro e à sua elevada área superficial. Para esse catalisador a remoção de carbono orgânico chegou a 50% após uma hora de monitoramento. Observou-se que em pH acima de 3 não ocorre degradação significativa, devido a menor adsorção do corante na superfície do catalisador e a ausência de ferro solúvel.

Esse catalisador apresentou elevada taxa de lixiviação de ferro, que foi constatada como sendo promovida apenas pelo meio ácido. Desta forma, as reações homogêneas prevalecem durante a degradação do corante modelo. Da mesma forma como o observado para a goetita, a presença de sequestrante de radicais hidroxila não influenciou a eficiência do processo.

O catalisador de ferro suportado em quitosana mostrou-se eficiente na remoção da cor para o corante Rodamina-B, entretanto não foi possível observar a redução no teor de carbono orgânico devido à lixiviação de matéria orgânica da quitosana. Devido à complexidade da matriz de quitosana, estudos posteriores do mecanismo da reação não foram realizados.

Foi possível concluir que catalisadores heterogêneos empregados em condições que favoreçam a lixiviação de ferro foram os que apresentaram maior eficiência na degradação do corante modelo avaliado. As reações em meio homogêneo são favorecidas mesmo que pequenas quantidades de ferro sejam lixiviadas, uma vez que foram observadas reações promovidas com concentrações muito baixas de ferro solúvel, na ordem de $30 \mu\text{g L}^{-1}$. As reações promovidas na presença de sequestrantes de radical hidroxila, reportado na literatura como sendo o principal oxidante durante os processos de Fenton, não foram completamente inibidas, o que demonstra a participação de outras espécies oxidantes no processo. Comprovou-se ainda que diferentes mecanismos atuam em catálises heterogêneas por processos Fenton, sendo possível ocorrer a redução do ferro na superfície do suporte, sem que, necessariamente, ocorra a lixiviação do ferro. Entretanto, em alguns casos, o mecanismo predominante na degradação de compostos de interesse ocorre por meio do ferro lixiviado para a solução.

Este trabalho permitiu ainda constatar que a concentração de ferro lixiviada dos catalisadores pode, em alguns casos, superar o limite máximo permitido na legislação, principalmente se o pH empregado for ácido. Alguns catalisadores, tais como o óxido de ferro goetita, podem ser empregados em reações de *like*-Fenton em pH neutro sem que ocorra lixiviação de ferro, porém com velocidade muito

reduzida se comparada às condições ácidas. Portanto, esta é mais uma das avaliações que devem ser realizadas para a aplicação real de catalisadores suportados no tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D.; MOREIRA, R.F.P.M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.

ARAUJO, F.V.F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L.A.C.; CAMPOS, J.C. Heterogeneous fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 605 – 616, 2011.

ARSLAM-ALATON, I.; AYTEN, N.; OLMEZ-HANCI, T. Photo-Fenton-like treatment of the commercially important H-acid: Process optimization by factorial design and effects of photocatalytic treatment on activated sludge inhibition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, p. 208-217, 2010.

BADAWY, M.I.; WAHAAB, R.A.; EL-KALLINY, A.S. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167 p. 567–574, 2009.

BARBUSINSKI, K.; FILIPEK, K. Use of Fenton's Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 10, n. 4, p. 207-212, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

BRAY, W.C.; GORIN, M.H. Communications to the editor: Ferryl Ion, a Compound of Tetravalent Iron. **Journal of American Chemical Society**, v. 54, p. 2124-2125, 1932

CHAUHAN, D.; DWIVEDI, J.; SANKARARAMAKRISHNAN, N. Novel chitosan/PVA/zerovalent iron biopolymeric nanofibers with enhanced arsenic removal applications. **Environmental Science and Pollutants Research**, v. 21, p. 9430–9442, 2014.

CHE, H.; LEE, W. Selective redox degradation of chlorinated aliphatic compounds by Fenton reaction in pyrite suspension. **Chemosphere**, v. 82, p. 1103–1108, 2011.

CHOU, S.; HUANG, C.; HUANG, Y. Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Oxidation by Supported γ -FeOOH in a Fluidized-Bed Reactor: Kinetic Approach. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 6, 2001.

ESTRADA, A.L.; LI, Y.; WANG, A. Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227–228, p. 41–48, 2012.

FARIA, D.L.A.; LOPES, F.N. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? **Vibrational Spectroscopy**, v. 45, p. 117–121, 2007.

FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of Chemical Society**, v. 65, p. 899-910, 1984.

FORMOSINHO, S.J. **Fundamentos de cinética química**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1983.

GARREL, L.; BONETTI, M.; TONUCCI, L.; ALESSANDRO, N.; BRESSAN, M. Photosensitized degradation of cyclohexanol by Fe(III) species in alkaline aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, p. 193–199, 2006.

GONZÁLEZ, G.; SAGARZAZU, A.; VILLALBA, R. Study of the mechano-chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD. **Materials Research Bulletin**, v. 35, p. 2295–2308, 2000.

GUIMARÃES, I.R.; OLIVEIRA, L.C.A.; QUEIROZ, P.F.; RAMALHO, T.C.; PEREIRA, M.; FABRIS, J.D.; ARDISSON, J.D. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis A: General**, v.347, p. 89-93, 2008.

HANNA, K.; KONE, T. E.; MEDJAHDI, G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-*like* oxidation. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 955-959, 2008.

HASSAN, H.; HAMEED, B.H. Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 912– 918, 2011.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M.A.; MADEIRA, L.M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, p. 10-26, 2010

JARDIM, W. F.; MORAES, S. G.; TAKIYAMA, M. M. K. Photocatalytic Degradation of Aromatic Chlorinated Compounds using TiO₂: Toxicity of Intermediates. **Water Research**, v. 31, n. 7, p. 1728–1732, 1997.

JUSOH, R.; JALIL, A.A.; TRIWAHYONO, S.; IDRIS, A.; HARON, S.; SAPAWE, N.; JAAFAR, N.F.; JUSOH, N.W.C. Synthesis of reverse micelle α -FeOOH nanoparticles in ionic liquid as an only electrolyte: Inhibition of electron–hole pair recombination for efficient photoactivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p. 33 – 44, 2014.

KEENAN, C.R.; SEDLAK, D.L. Factors Affecting the Yield of Oxidants from the Reaction of Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p.1262–1267, 2008.

KHAMARUDDIN, P.F.; BUSTAM, M.A.; OMAR, A.A. Using Fenton’s Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH. **International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE**, v. 12, p. 12-17, 2011.

KWAN, W.P.; VOELKER, B.M. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-*like* Systems. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 6, p. 1150–1158, 2003.

LEE, Y.; LEE, W. Degradation of trichloroethylene by Fe(II) chelated with cross-linked chitosan in a modified Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, n. 178, p. 187–193, 2010.

LEMAIRE, B.J.; DAVIDSON, P.; FERRÉ, J.; JAMET, J.P.; PETERMANN, D.; PANINE, P.; DOZOV, I.; STOENESCU, D.; JOLIVET, J.P. The complex phase behaviour of suspensions of goethite (α -FeOOH) nanorods in a magnetic field. **Faraday Discuss.**, v. 128, p. 271–283, 2005.

LEWIS, S.; LYNCH, A.; BACHAS, L.; HAMPSON, S.; ORMSBEE, L.;

BHATTACHARYYA, D. Chelate-Modified Fenton Reaction for the Degradation of Trichloroethylene in Aqueous and Two-Phase Systems. **Environmental Engineering Science**, v. 26, n. 4, 2009.

LI, B.; SHAN, C.L.; ZHOU, Q.; FANG, Y.; WANG, Y.L.; XU, F.; HAN, L.R.; IBRAHIM, M.; GUO, L.B.; XIE, G.L.; SUN, G.C. Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Cross-Linked Chitosan-Glutaraldehyde. **Marine Drugs**, v. 11, p. 1534-1552, 2013.

LIU, T.; YOU, H.; CHEN, Q. Heterogeneous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe(III)-SiO₂ catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 860–865, 2009.

LLOYD, R.V.; HANNA, P.M.; MASON, R.P. The origin of the hydroxyl radical oxygen in the Fenton reaction. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 22, n. 5, p. 885–888, 1997.

LU, M.; CHEN, J.; HUANG, H. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 46, p.131-136, 2002.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1–59, 2009.

MARTÍNEZ, F.; CALLEJA, G.; MELERO J. A.; MOLINA R. Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, p. 452–460, 2007.

MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-*like* oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. **Science of the Total Environment**, v. 385, p. 242–251, 2007.

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

NIDHEESH, P.V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**, v. 299, p.1–15, 2012.

NGAH, W.S.W.; GHANI, S.A.; KAMARI, A. Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. **Bioresource**

Technology, v. 96, p. 443-450, 2005.

NIST (BANCO DE DADOS) – X-ray Photoelectron Spectroscopy Database.
Disponível em: < <http://srdata.nist.gov/xps/> >. Acesso em: 02/02/2015

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P; NETO, J.A.G. Sistema de Injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, v.24, n. 2, p. 188–190, 2001.

OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p.123-130, 2013.

ORTIZ DE LA PLATA, G.B.; ALFANO, O.M.; CASSANO, A.E. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, p. 1–13, 2010.

ORTIZ DE LA PLATA, G.B.; ALFANO, O.M.; CASSANO, A.E. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst II: Reaction kinetics of the heterogeneous Fenton and photo-Fenton mechanisms. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, p. 14–25, 2010.

PAPARAZZO, E. XPS and Auger Spectroscopy Studies on Mixtures of the Oxides SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ and Cr₂O₃. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 43, p. 97-112, 1987.

PEREIRA FILHO, E.R. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. São Carlos: EdUFSCar, 2015. 88p. (Série Apontamentos)

PHAM, A.L.; LEE, C.; DOYLE, F.M.; SEDLAK, D.L. A Silica-Supported Iron Oxide Catalyst Capable of Activating Hydrogen Peroxide at Neutral pH Values. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 23, p. 8930–8935, 2009.

PRASSAD, P.S.R.; PRASAD, K.S.; CHAITANYA, V.K.; BABU, E.V.S.S.K.; SREEDHAR, B.; MURTHY, S.R. In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 27, p. 503–511, 2006.

RAHHAL, S; RICHTER, H.W. Reduction of Hydrogen Peroxide by the Ferrous Iron Chelate of Diethylenetriamine-N,N''',''',N''-pentaacetate. **Journal of American**

Chemical Society, v. 110, n. 10, p.3126–3133, 1988.

RAMIREZ, J.H.; DUARTE, F.M.; MARTINS, F.G.; COSTA, C.A.; MADEIRA, L.M. Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 394–404, 2009.

RODRIGUES-SILVA, C.; MANIERO, M.G.; RATH, S.; GUIMARÃES, J.G. Degradation of flumequine by the Fenton and photo-Fenton processes: Evaluation of residual antimicrobial activity. **Science of the Total Environment**, v. 445–446, p. 337–346, 2013.

ROZAS, O.; CONTRERAS, D.; MONDACA, M.A.; PÉREZ-MOYA, M.; MANSILLA, H.D. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 1025–1030, 2010.

RUAN, H.D.; FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T. The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 57, p. 2575-2586, 2001.

SARTORATTO, P.P.C.; CAIADO, K.L.; PEDROZA, R.C.; SILVA, S.W.; MORAIS, P.C. The thermal stability of maghemite-silica nanocomposites: An investigation using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434–435 p. 650–654, 2007.

SCHRANK, S.G.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRODER, H.F. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, v. 60, p. 644–655, 2005.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SMITH, B.A.; TEEL, A. L.; WATTS, R.J. Identification of the reactive oxygen species responsible for carbon tetrachloride degradation in modified Fenton's systems. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 5465-5469, 2004.

SOON, A.N.; HAMEED, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, p. 1–16, 2011.

SOUZA, K.V.; ZAMORA, P.G.P.; ZAWADZKI, S.F. Esferas de Quitosana/Fe na Degradação do Corante Azul QR-19 por Processos Foto-Fenton Utilizando Luz Artificial ou Solar. **Polímeros**, v. 20, n 3, p. 210–214, 2010.

SOUZA, A.A.; FARIAS, R.F. **Cinética química: teoria e prática**. 2ª Ed. Campinas, São Paulo: Editora Átomo, 2013.

TAO, X.; SU, J.; WANG, L.; CHEN, J.F. A new heterogeneous catalytic system for wastewater treatment: Fe-immobilized polyelectrolyte microshells for accumulation and visible light-assisted photooxidative degradation of dye pollutants. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 280, p. 186–193, 2008.

WANG, S. A Comparative study of Fenton and Fenton-*like* reaction kinetics in decolourisation of wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 714-720, 2008.

WRIGHT, M.R. **An Introduction to Chemical Kinetics**. England: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

YEH, K.J.; CHEN, T.C.; YOUNG, W.L. Competitive Removal of Two Contaminants in a Goethite-Catalyzed Fenton Process at Neutral pH. **Environmental Engineering Science**, v. 30, n. 2, p. 47-52, 2013.

YUAN, B.; LI, X.; LI, K.; CHEN, W. Degradation of dimethyl phthalate (DMP) in aqueous solution by UV/Si-FeOOH/H₂O₂. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 379, p.157–162, 2011.

ZHANG, H.; CHOI, H.J.; CANAZO, P.; HUANG, C.P. Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**. v.161, p.1306-1312, 2009.

ZHAO, Y.; HUANG, M.; GE, M.; TANG, X.; LIU, L. Influence factor of 17 β -estradiol photodegradation by heterogeneous Fenton reaction. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, 271–279, 2010.