Universidade Federal do Paraná

Maria Teresa Garcia Badoch

Projeto de Reator, Síntese de (nano)catalisador óxido de ferro e decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio



Curitiba 2015 Maria Teresa Garcia Badoch

Projeto de Reator, Síntese de (nano)catalisador óxido de ferro e decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais, no Curso de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Dra. Tirzhá Lins Porto Dantas Co-orientadora: Dra. Regina Maria Matos Jorge

Curitiba 2015

B137p

Badoch, Maria Teresa Garcia

Projeto de reator, síntese de (nano)catalisador óxido de ferro e decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio / Maria Teresa Garcia Badoch. – Curitiba, 2015. 85 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, 2015.

Orientadora: Tirzhá Lins Porto Dantas. Coorientadora: Regina Maria Matos Jorge.

1. Maghemita. 2. Síntese hidrotérmica. 3. Óxido de ferro. 4. Nanopartículas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Dantas, Tirzhá Lins Porto. III. Jorge, Regina Maria Matos. IV. Título.

CDD: 660

TERMO DE APROVAÇÃO

"PROJETO DE REATOR, SÍNTESE DE (NANO) CATALISADOR ÓXIDO DE FERRO E DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com SENAI/PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, pela seguinte banca examinadora:

dim Prof^a. Dr^a. Tirzha Lins Porto Dantas Orientador(a): PPGMAUI/UFPR Prof^a. Dr^a. Regina Maria Matos Jorge Co-orientador(a): PPGMAUI/UFPR Empoh Profa. Dra Regina Weinschutz Banca: **PPGMAUI/UFPR** Luciano Profa. Dra. Luciana Igarashi Mafra Depto. Engenharia Química inino Prof^a, Dr^a, Marcela Mohallem Oliveira UTFPR Prof^a Dr^a. MARGARETE CASAGRANDE LASS ERBE Coordenadora do PPGMAUI-UFPR

Curitiba, 11 de fevereiro de 2015

"As Sem Razões do Amor

...

Eu te amo porque te amo. Amor é estado de graça e com amor não se paga.

Amor é dado de graça, é semeado no vento, na cachoeira, no eclipse. Amor foge a dicionários e a regulamentos vários.

Eu te amo porque não amo bastante ou de mais a mim. Porque amor não se troca, não se conjuga nem se ama. Porque amor é amor a nada, feliz e forte em si mesmo.

Amor é primo da morte, e da morte vencedor, por mais que o matem (e matam) a cada instante de amor.

Carlos Drummond de Andrade"

Dedico este trabalho à minha família pela paciência e pelo incentivo em todos os momentos. E à minha filha Andrea Badoch de Almeida que, com seu jeito meigo e carinhoso, esteve sempre ao meu lado e me incentivou.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço à minha orientadora, Dra. Tirzhá Lins Porto Dantas, que, sem sombra de dúvidas, tornou possível esta conquista.

À Minha co-orientadora, Dra. Regina Maria Matos Jorge, pelo incentivo e pelas dicas.

Agradeço ao pessoal da UFPR:

À equipe do Laboratório de Tecnologia Inorgânica da UFPR, Prof. Dr. Juarez Souza de Oliveira e Sr. Walderson Klitzke, pela paciência e ajuda durante todo o desenvolvimento do projeto.

À equipe do Laboratório de Catálise e Processos Químicos por liberar as instalações e equipamentos.

Ao Sr. Daniel Vitorino pela ajuda na confecção do reator.

À Sra. Maristela que, com sua simplicidade, sempre me recebia pela manhã quando eu chegava à Usina Piloto.

A todos do MAUI que, de uma forma ou de outra, contribuiram para o meu trabalho e me incentivaram.

Agradeço também aos colegas da UTFPR:

Ao Carlos Eduardo Farias, doutorando do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica, por tornar possível parte da síntese e pela paciência sempre demonstrada, e a toda a equipe do Laboratório de Plasma.

À equipe do Laboratório de Física Nuclear Aplicada que, na pessoa da Dra. Janine Nicolosi Correa, foi um bálsamo em um momento em que pensei que não conseguiria dar continuidade ao meu trabalho.

Ao Dr. Marcus Vinicius de Liz e a todos do Laboratório de Química Analítica que gentilmente cederam suas instalações.

E a todos os demais que me ajudaram e que não cabe nominá-los, pois se tornaria uma lista imensa.

À amiga Olga Regina Gauza que, sempre que eu precisei, não mediu esforços para atender aos meus pedidos.

À amiga Valma Martins Barbosa pelo incentivo e pela paciência enquanto coordenadora.

À amiga Suely Alves Vieira que sempre é uma presença confortadora nesta vida conturbada.

Enfim, agradeço a todos que tornaram possível a realização deste projeto.

RESUMO

A utilização de partículas em tamanho nano encontra promissoras aplicações em muitas ciências uma vez que, em tamanhos reduzidos, as partículas tendem a ter sua área superficial e, consequentemente, a quantidade de sítios disponíveis aumentada. Os óxidos de ferro são utilizados como catalisadores de diversas reações; devido à sua porosidade são adsorventes eficientes; e na área de tratamento de efluentes têm importante aplicação já que podem ser utilizados como catalisadores na decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), formando radicais com elevado poder oxidante. Este trabalho tem como objetivo projetar um reator e sintetizar maghemita pelo método hidrotérmico a partir de precursor inorgânico: Cloreto férrico (FeCl₃.6H₂O), Hidrogenofosfato de Sódio (NaHPO₄.H₂O) e Sulfato de Sódio (Na₂SO₄). O reator para síntese foi projetado para garantir um sistema fechado sob pressão e foi confeccionado em aço inoxidável 304. Uma solução aquosa dos sais foi tratada a 220 °C por 48h para sintetizar Hematita, α -Fe₂O₃. As partículas de Hematita foram submetidas a um tratamento térmico a 360 °C em atmosfera isenta de oxigênio por 5h para a redução a magnetita, Fe₃O₄. As partículas de magnetita foram expostas ao ar a 240 °C por 2h para obter a Maghemita, γ -Fe₂O₃. As partículas sintetizadas foram caracterizadas por medidas de isotermas de sorção de nitrogênio líquido, Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Estas análises de caracterização mostraram que as partículas apresentam uma área específica de 20,23 m².g⁻¹, dimensões em torno de 200 nm e são compostas em grande parte de óxido de ferro. Testes de verificação da capacidade catalítica das partículas sintetizadas foram realizados. Em pH próximo a 3,0 foi possível a decomposição de aproximadamente 30% de peróxido de hidrogênio com uma relação Fe/H₂O₂ de aproximadamente 70 em 240min. A cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio foi descrita de acordo com o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

Palavras-chave: maghemita, síntese hidrotérmica, óxido de ferro, nanopartículas, decomposição catalítica.

ABSTRACT

The use of nanoparticles finds promising applications in several sciences since they have a greater superficial area and, consequently, more sites avaiable. The iron oxides, are object of a number of researches. They are used as catalysts of various reactions; on account on their porosity they are eficient adsorbers; and on wastewater treatment can decompose hydrogen peroxide (H₂O₂) to generate hidroxil radical (OH[•]) that could decompose organic compounds. In this work a reactor was built and maghemite was sinthesized by a hidrotermal method using ferric chloride (FeCl₃.6H₂O) as iron precursor, NaH₂PO₄.H₂O and Na₂SO₄. The synthesis reactor was designed to assure a closed system under high pressure and built with stainless steel 304. An aqueous solution of the three salts was treated at 220 °C for 48 h to synthesize hematite, α -Fe₂O₃. These particles were termically treated at 360 °C under a continuous hydrogen/argon gas flow (8% H₂:92% Ar) for 5 h in order to reduce to magnetite, Fe_3O_4 . Then the maghemite, γ -Fe₂O₃, was obtained by oxidation of magnetite powder by exposure to air at 240 °C for 2 h. The characterization of the synthesized particles was reached by measuring liquid nitrogen adsorption isotherms, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The obtained particles have an specific area of 20,23 m².g⁻¹ and a diameter cerca 200 nm. In order to verify the catalytic activity tests were performed. With a pH around 3,0 was obtained a catalytic decomposition of the hydrogen peroxide close to 30% in 240 min, with an Fe/H_2O_2 ratio equal 70. The hydrogen peroxide decomposition kinetics was described with the Initial Rate Method and the Langmuir-Hinshelwood mechanism.

Key Words: maghemite, hidrothermal synthesis, iron oxide, nanoparticules, catalytic decomposition.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 –	NATUREZA MULTIDISCIPLINAR DA PESQUISA ENVOLVENDO	
	ÓXIDOS DE FERRO	18
FIGURA 3.2 –	MECANISMO SIMPLIFICADO PARA A FOTOATIVAÇÃO DE UM	
	SEMICONDUTOR	22
FIGURA 4.1 –	PROJETO SIMPLIFICADO DO REATOR APRESENTANDO	
	CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS	38
FIGURA 4.2 –	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SÍNTESE DO ÓXIDO DE	Ξ
	FERRO	41
FIGURA 5.1 –	IMAGEM DO REATOR E DO SISTEMA DE VEDAÇÃO LATÃO-	
	PTFE	50
FIGURA 5.2 –	PARTÍCULAS DE HEMATITA OBTIDAS APÓS O TESTE DE	
	VEDAÇÃO COM LATÃO-PTFE	50
FIGURA 5.3 –	ISOTERMA DE ADSORÇÃO (▲) – DESORÇÃO (•) PARA N ₂ A	
	77,3 K	52
FIGURA 5.4 –	DISTRIBUIÇÃO DE MICROPOROS CALCULADA PELO MÉTODO	С
	НК	53
FIGURA 5.5 –	DETALHE DO ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO COM O PICO)
	OBTIDO PARA O ELEMENTO FERRO	54
FIGURA 5.6 –	DETALHE DO ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO COM O PICO)
	OBTIDO PARA O ELEMENTO OXIGÊNIO	54
FIGURA 5.7 –	COMPARATIVO DO FORMATO DAS PARTÍCULAS OBTIDAS (a))
	NESTE TRABALHO (aumento de 30.000 vezes, 20 kV) E (b)	
	APRESENTADAS NA LITERATURA (160 kV) (JIA et al., 2008)	55
FIGURA 5.8 –	MEDIÇÕES DO DIÂMETRO EXTERNO DAS PARTÍCULAS –	
	Aumento 30.000 vezes	56
FIGURA 5.9 –	MEDIÇÕES DA ALTURA DAS PARTÍCULAS – Aumento 30.000	
	vezes	57
FIGURA 5.10 –	COMPARATIVO DO FORMATO DAS PARTÍCULAS OBTIDAS EN	Л
	SISTEMA(a) FECHADO e (b) ABERTO	57

FIGURA 5.11 -	PORCENTAGEM DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE
	HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS
	EXPERIMENTOS D7 (pH = 3,0; Ccat = 1,05 g.L ⁻¹ ; Cper = 0,5 g.L ⁻¹),
	D10 (pH = 5,0; Ccat = 0,10 g.L ⁻¹ ; Cper = 0,5 g.L ⁻¹) E D19 (pH = 7,0;
	$Ccat = 0,10 \text{ g.L}^{-1}$; Cper = 0,5 g.L ⁻¹)
FIGURA 5.12 -	PORCENTAGEM DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE
	HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS
	EXPERIMENTOS D8 (pH = 3,0; Ccat = 0,10 g.L ⁻¹ ; Cper = 2,0 g.L ⁻¹),
	D12 (pH = 5,0; Ccat = 0,10 g.L ⁻¹ ; Cper = 3,5 g.L ⁻¹) E D26 (pH = 7,0;
	$Ccat = 1,05 \text{ g.L}^{-1}$; $Cper = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$)
FIGURA 5.13 -	PERCENTAGEM DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE
	HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO
	DE HIDROGÊNIO PARA 1 (UM) GRAMAS DE CATALISADOR –
	EXPERIMENTOS A4, A5 E A6 – E 2 (DOIS) GRAMAS DE
	CATALISADOR – EXPERIMENTOS – A7, A8 E A9 61
FIGURA 5.14 -	SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DO MODELO OBTIDA POR
	REGRESSÃO MULTILINEAR
FIGURA 5.15 -	CURVAS DE NÍVEL DO MODELO OBTIDAS POR REGRESSÃO
	MULTILINEAR 63
FIGURA 5.16 -	CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO NO TEMPO 0 EM FUNÇÃO DA
	TAXA DE REAÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR
	DE 2 g.L ⁻¹
FIGURA 5.17 -	RECÍPROCO DA VELOCIDADE INICIAL DE DECOMPOSIÇÃO EM
	FUNÇÃO DO RECÍPROCO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE
	PERÓXIDO PARA A CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR DE
	2 g.L ⁻¹

LISTA DE QUADROS E TABELAS

TABELA 3.1 –	PROPRIEDADES GERAIS DE ALGUNS ÓXIDOS DE FERRO.	17
TABELA 4.1 –	VOLUME DAS SOLUÇÕES UTILIZADO NA SÍNTESE DO ÓXIDO)
	DE FERRO	40
TABELA 4.2 –	VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS DE CONCENTRAÇÃO DE	
	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, CONCENTRAÇÃO DE	
	CATALISADOR E pH ENCONTRADOS NA LITERATURA	
	CONSULTADA	43
TABELA 4.3 –	VARIÁVEIS E NÍVEIS PARA OS TESTES PRELIMINARES DE	
	DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	43
TABELA 4.4 –	EXPERIMENTOS PARA OS TESTES PRELIMINARES DE	
	DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	44
TABELA 4.5 –	VARIÁVEIS E NÍVEIS PARA VERIFICAÇÃO DA ATIVIDADE	
	CATALÍTICA DO ÓXIDO DE FERRO SINTETIZADO	45
TABELA 4.6 –	EXPERIMENTOS PARA VERIFICAÇÃO DA ATIVIDADE	
	CATALÍTICA DO ÓXIDO DE FERRO SINTETIZADO	45
TABELA 5.1 –	QUANTIDADE DE ÓXIDO OBTIDO NAS BATELADAS UTILIZADA	٩S
	NOS EXPERIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE	-
	HIDROGÊNIO	51
TABELA 5.2 –	DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA OS	
	TESTES DE VERIFICAÇÃO DE ATIVIDADE CATALÍTICA	60
TABELA 5.3 –	PARÂMETROS ESTATÍSTICOS	62

LISTA DE SIGLAS

- APHA American Public Health Association
- EDTP Ácido diamino tetrafosfônico
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- NIST National Institute of Standards and Technology
- POAs Processos Oxidativos Avaçados
- PTFE Politetrafluoretileno
- RGO Óxido de Grafeno Reduzido
- rpm Rotações por minuto
- RSM Metodologia de Superfície de Resposta
- RTFS Reator Tubular de Fluxo Segmentado
- XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

SUMÁRIO

1	INTF	RODUÇÃO14		
2	OBJ	ETIVOS16		
2.1	1 OBJETIVO GERAL			
2.2	2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS16			
3	REV	ISÃO BIBLIOGRÁFICA17		
3.1	ÓXIE	DOS DE FERRO E SUAS APLICAÇÕES17		
3.2	UTIL AVA	IZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO EM PROCESSOS OXIDATIVOS NÇADOS20		
3.3	SÍNT	ESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO25		
3.3.	1 Me	étodos Físicos		
3.3.	1.1	Injeção de Fluxo25		
3.3.	1.2	Aerossol/Vapor		
3.3.	1.3	Separação por Laser Pulsante		
3.3.	1.4	Moagem em Moinho de Bolas		
3.3.	2 M	étodos Biológicos / Biomineralização27		
3.3.	3 M	étodos Químicos		
3.3.	.3.1	Coprecipitação27		
3.3.	.3.2	Microemulsão		
3.3.	.3.3	Decomposição térmica29		
3.3.	3.4	Pirólise induzida por Laser		
3.3.	.3.5	Sol-Gel		
3.3.	.3.6	Polióis		
3.3.	.3.7	Sonoquímica32		
3.3.	.3.8	Hidrotérmico		
4	SEC	ÇÃO EXPERIMENTAL36		
4.1	4.1 MATERIAIS E MÉTODOS ANALÍTICOS			

8	ANEXOS7	7
7	REFERÊNCIAS6	7
6	CONCLUSÕES6	6
5.6 I	MODELO CINÉTICO6	4
5.5 -	TRATAMENTO ESTATÍSTICO6	;1
5.4.2	Verificação da Atividade Catalítica do Catalisador5	59
5.4.1	Testes Preliminares da Atividade catalítica do óxido de ferro5	58
5.4 [DECOMPOSIÇÃO DE PEROXIDO DE HIDROGENIO SOBRE O CATALISADOR	8
		Ĩ
5.3 (CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO	. 4
5.2 \$	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS5	0
5.1 /	ADEQUAÇÃO DO SISTEMA DE VEDAÇÃO DO REATOR4	.9
5 I	RESULTADOS E DISCUSSÃO4	9
4.5 I	Modelo Cinético4	6
4.4	Modelo estatístico4	6
4.3.2	de ferro	.4
433	4	
4.3.2	2.1 Testes Preliminares de Verificação da Atividade Catalítica do óxido de ferro	0
4.3.2	Decomposição de Peróxido de Hidrogênio sobre o Catalisador 4	11
4.3.1	Síntese de Nanopartículas	39
4.3 I	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	9
4.2	PROJETO DO REATOR3	7
4.1.3	Análises de Caracterização do Catalisador	36
4.1.2	Análises de Peróxido de Hidrogênio e Concentração de Ferro	36
4.1.1	Reagentes e Soluções	36

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos de ferro são compostos comumente encontrados na natureza. Devido à sua ampla distribuição, várias ciências têm interesse em suas propriedades e fazem uso destes óxidos.

Os óxidos de ferro também apresentam significância ambiental uma vez que podem ser utilizados no tratamento de alguns resíduos e têm influência no meio ambiente. Devido à capacidade de adsorver poluentes, são utilizados para purificação da água e descontaminação de sistemas naturais. Alguns exemplos de aplicação são: adsorvedores de íons indesejáveis em sistemas de tratamento de água; como coprecipitadores de contaminantes em sistemas hídricos naturais; adsorção e coprecipitação de contaminantes nas águas ácidas geradas em refugo de mineração; auxiliares na redução da toxicidade em sistemas naturais devido à sua capacidade de participar de reações de oxirredução como, por exemplo, a redução de Cr⁺⁶ para Cr⁺³ no solo. Também são utilizados como catalisadores na decomposição de H₂O₂ e produzindo, assim, espécies altamente oxidantes.

Apesar da crescente instalação de sistemas de tratamento de águas residuárias, tem-se verificado um aumento na concentração de compostos recalcitrantes nos corpos hídricos, uma vez que os tratamentos convencionais não são eficientes na remoção destes tipos de compostos.

Para minimizar essa situação são estudados diversos tipos de tratamento que sejam capazes de quebrar as ligações destes compostos. Uma dessas formas é a peroxidação catalítica que gera radicais hidroxil com alto poder de oxidação. O uso de catalisadores sólidos de ferro – que podem ser separados mais facilmente – é uma alternativa para a aplicação da peroxidação. O uso de partículas de pequeno tamanho, na escala nano, traz a vantagem do aumento de área superficial e a possibilidade de disponibilidade de um maior número de sítios de ferro para auxiliar na decomposição do peróxido de hidrogênio.

Dentre os diversos métodos de síntese de óxidos de ferro descritos na literatura, grande parte utiliza compostos orgânicos como precursores ou como meio de reação para auxiliar na cristalização. Alguns destes métodos proporcionam uma grande produção de nanopartículas. Um método hidrotérmico, que sintetiza hematita a partir de cloreto férrico (FeCl₃), utiliza apenas sais inorgânicos para alterar a força iônica do meio, apresenta uma produção considerável e é mais amigável do ponto

de vista ambiental. A partícula obtida por meio deste método possui a vantagem de possuir características magnéticas que facilitam a separação do meio reacional após o tratamento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanopartículas de óxidos de ferro a serem utilizadas como catalisadores na produção de radicais oxidativos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Projetar um reator para síntese de partículas de óxido de ferro.
- b) Sintetizar partículas de óxido de ferro por meio do método hidrotérmico utilizando cloreto férrico como precursor.
- c) Caracterizar as partículas de óxido de ferro.
- d) Avaliar a atividade catalítica das partículas de óxido de ferro através da decomposição de peróxido de hidrogênio (formação de radicais hidroxil).
- e) Avaliar o modelo cinético para decomposição do peróxido de hidrogênio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓXIDOS DE FERRO E SUAS APLICAÇÕES

O ferro é o metal de transição mais abundante na Terra e grande parte do elemento ferro presente na crosta terrestre se encontra na forma de Fe²⁺, no entanto, pode ser rapidamente oxidado a Fe³⁺ (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Vários são os óxidos de ferro comumente encontrados na natureza. Cornell & Schwertmann (2003) apresentam 16 (dezesseis) tipos de minérios de ferro, entre óxidos propriamente, hidróxidos e oxihidróxidos. Os óxidos de ferro naturais e sintéticos, dependendo da estrutura cristalina e estado de oxidação, apresentam-se de várias formas. A maioria dos óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro possuem estrutura cristalina. Porém, o grau de ordenamento estrutural e o tamanho do cristal variam de acordo com as condições sob as quais os cristais foram obtidos (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são: hematita, goetita e magnetita. Estes minérios possuem 70%, 63% e 72%, respectivamente, em massa de ferro (GUIMARÃES *et al.*, 2008), além de possuírem notável diversidade de propriedades e uma química muito interessante (OLIVEIRA *et al.*, 2013). O Quadro 3.1 apresenta as propriedades dos óxidos mais abundantes.

Nome do Mineral	Fórmula Química	Geometria	Cor	Tipo de magnetismo
Goethita	FeO(OH)	Ortorrômbica	Marrom amarelada	Antiferromagnetismo
Hematita	α -Fe ₂ O ₃	Romboédrica hexagonal	Vermelha	Ferromagnetismo ou antiferromagnetismo fraco
Magnetita	Fe ₃ O ₄ (FeO. Fe ₂ O ₃	Cúbica	Preta	Ferrimagnetismo
Maghemita	γ -Fe ₂ O ₃	Cúbica ou tetragonal	Marrom avermelhada	Ferrimagnetismo

TABELA 3.1 - PROPRIEDADES GERAIS DE ALGUNS ÓXIDOS DE FERRO

Fonte: Adaptado de Cornell & Schwertmann (2003).

Devido à sua ampla distribuição na natureza, várias ciências têm interesse em suas propriedades e fazem uso destes compostos. A Figura 3.1 apresenta a natureza multidisciplinar da aplicação dos óxidos de ferro.



FIGURA 3.1 – NATUREZA MULTIDISCIPLINAR DA PESQUISA ENVOLVENDO ÓXIDOS DE FERRO

Fonte: Adaptado de Cornell & Schwertmann (2003).

Dentre os diversos campos, destaca-se a aplicação como adsorventes e catalisadores. Isso se dá em virtude de suas características texturais e oxirredutoras (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Entre os processos industriais em que os óxidos de ferro atuam como catalisadores podemos destacar (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2013):

 Processo Haber-Bosh – síntese da amônia através da reação entre os gases nitrogênio (N₂) e hidrogênio (H₂) que é, usualmente, catalisada pela magnetita (Fe₂O₃) enriquecida com óxidos de Al e K.

- Processo Fischer-Tropsch produção de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese CO/H₂. Quando catalisadores de ferro são utilizados, necessita-se a presença de promotores alcalinos e, assim, são formados combustíveis de alta qualidade.
- Conversão de monóxido de carbono a dióxido de carbono em elevadas temperaturas.
- 4. Desidrogenação do etilbenzeno a estireno.
- 5. Produção de acrilonitrila a partir de propeno (Amoxidação).
- 6. Desidrogenação oxidativa de buteno a butadieno.

Dentre as aplicações em química fina e outras novas aplicações de apelo tecnológico também se pode destacar: oxidação de alquenos monoterpênicos para obtenção de epóxidos, substituição dos atuais catalisadores utilizados no Processo Merox – oxidação de tióis em dissulfetos largamente utilizado na indústria de Refino de Petróleo para remoção de tióis – e clivagem fotocatalítica da água para produzir hidrogênio (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Atuando como adsorventes e catalisadores, os óxidos de ferro também têmse destacado em aplicações de Química Ambiental, tais como:

- Em sistemas hídricos naturais os óxidos presentes podem coprecipitar contaminantes evitando danos à biota local.
- Podem agir como auxiliares na descontaminação de sistemas naturais devido à sua capacidade de participar de reações de oxirredução. Um exemplo é a redução de Cromo VI (Cr⁺⁶) para Cromo III (Cr⁺³) no solo.
- Em sistemas de tratamento de água podem atuar como adsorventes de íons indesejáveis, tais como: metais pesados, arsênico, fosfato, entre outros.
- 4. Em sistemas de tratamentos de efluentes podem atuar como catalisadores de reações de oxidação.

A capacidade adsortiva dos óxidos de ferro é bastante conhecida. Por possuírem área superficial relativamente elevada, frequentemente controlam as concentrações de matéria orgânica e metais livres no solo ou na água através de mecanismos adsortivos (LAI & CHEN, 2001). No entanto, a maioria desses óxidos de ferro está disponível somente na forma de pó fino ou são gerados em suspensão aquosa na forma de flocos ou gel de hidróxido de ferro. Nesta forma, esses óxidos

retêm suas propriedades adsortivas, mas suas aplicações práticas são limitadas (LAI & CHEN, 2001). Técnicas de cobrimento de óxido de ferro sobre suportes sólidos poderiam transpor essas dificuldades. Areia (BENJAMIN *et al.*, 1996), carvão ativado (OLIVEIRA *et al.*, 2002) e suportes poliméricos (KATSOYIANNIS & ZOUBOULIS, 2002) foram reportados como suportes adequados para os óxidos de ferro.

A aplicação de óxidos de ferro em sistemas de tratamento de efluentes merece destaque, pois esta se refere à degração de compostos que, por vezes, são considerados recalcitrantes (não biologicamente degradados). Esta degradação ocorre a partir da formação de radicais hidroxil (OH[•]). Os radicais hidroxil podem ser formados de diversas formas e têm poder de oxidação (2,33V) inferior somente ao do flúor (3,053V) e do oxigênio atômico (2,421V). Estes radicais são instáveis e reagem rapidamente, podendo oxidar completamente uma molécula levando-a à completa mineralização, ou seja, podendo ter como produtos finais da reação o dióxido de carbono (CO₂) e a água (H₂O) (DANTAS, 2005; TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Processos que envolvem radicais hidroxil são conhecidos como Processos Oxidativos Avançados (POAs).

3.2 UTILIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Processos conhecidos como processos oxidativos avançados (POAs) se baseiam na formação de radicais hidroxil (OH[•]). Os radicais hidroxil atacam moléculas orgânicas pela captura de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações. O mecanismo mais aceito para a degradação de um composto orgânico genérico (RH) pelo radical hidroxil pode ser representado de acordo com as Equações (3.1) a (3.4).

$OH^{\bullet} + RH \rightarrow H_2O + R^{\bullet}$	(3.1)
$R^{\bullet} + H_2 O_2 \rightarrow ROH + OH^{\bullet}$	(3.2)
$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$	(3.3)
$ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$	(3.4)
em que R• é o composto orgânico oxidado.	

Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas – utilizando H_2O_2 , O_3 e/ou luz ultravioleta – e aqueles que envolvem reações heterogêneas – utilizando óxidos ou metais fotoativos (HUANG *et al.*, 1993).

Dentre os sistemas típicos de POAs em que os óxidos de ferro podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos destacam-se: a fotocatálise e o processo Fenton heterogêneo.

A fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Os semicondutores possuem duas regiões energéticas: banda de valência (BV) e banda de condução (BC). Na BV, os elétrons não possuem movimento livre e é a região de mais baixa energia. Já a BC é a de mais alta energia e os elétrons são livres para se moverem, movimento este que imprime a propriedade de condutividade elétrica a esses materiais (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Entre estas duas bandas existe uma descontinuidade de energia que é denominada de *band gap*. A ativação de um semicondutor ocorre pela irradiação com energia igual ou superior ao *band gap* – o que provoca a excitação dos elétrons – e estes passam de BV para BC gerando uma lacuna na BV, ou seja, geração do par e⁻/h⁺. As lacunas apresentam potencial de redução suficientemente grande para oxidar as moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador e formar radicais 0H[•]. Um mecanismo simplificado é apresentado na Figura 3.2.

Em virtude de sua estabilidade, elevada fotossensibilidade e por ser quimicamente inerte, o dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado. No entanto, mais recentemente, óxidos de ferro têm recebido atenção especial para serem aplicados como semicondutores por possuírem *band gap* mais baixo (2,2 eV) se comparados com o *band gap* do dióxido de titânio (3,2 eV). Isso torna os óxidos de ferro materiais viáveis a serem utilizados como semicondutores, com a efetiva ativação através da absorção de luz em comprimentos de onda menores, ou seja, próximo à luz visível (FLORES, 2012).

As fortes propriedades oxidantes de uma mistura de H_2O_2 e sais de Fe⁺² foram observadas por Fenton¹ ao final do século XIX. O processo Fenton tradicional é uma mistura de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe⁺²), que geram radicais hidroxil de acordo com a reação apresentada na Equação (3.5).

¹Henry John Horstman Fenton: Químico Britânico (1854 - 1929).



FIGURA 3.2 – MECANISMO SIMPLIFICADO PARA A FOTOATIVAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR.

Fonte: Adaptado de TEIXEIRA & JARDIM (2004).

Os íons ferrosos (Fe⁺²) iniciam e catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio para gerar o radical hidroxil. A geração dos radicais envolve uma reação complexa em solução aquosa que pode ser simplificada pelas Equações (3.5) e (3.6) (NEYENS & BAEYENS, 2003).

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^{\bullet} + OH^{-}$$
 (3.5)

$$OH^{\bullet} + Fe^{+2} \to OH^{-} + Fe^{+3}$$
 (3.6)

Íons férricos (Fe⁺³) também podem reagir com H₂O₂ em uma reação tipo-Fenton (Equações (3.7) e (3.8)), regenerando íons ferrosos (Fe⁺²) e, assim, suportando o processo Fenton (KITIS *et al.*, 1999; NEYENS & BAEYENS, 2003).

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe - OOH^{2+} + H^+$$
(3.7)

$$Fe - OOH^{2+} \leftrightarrow HO_2^{\bullet} + Fe^{+2}$$
(3.8)

Nas reações representadas, percebe-se a formação de radicais hidroperoxil (H0[•]₂). Estes radicais são agentes oxidantes menos efetivos do que o radical hidroxil e podem também reagir com íons de ferro (Equações (3.9) e (3.10)). Já o peróxido de hidrogênio pode reagir também com os radicais hidroxil e atuar, assim, como sequestrador de radicais (Equação 3.11).

$Fe^{+2} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{+3} + HO_2^{-}$	(3.9)
$\operatorname{Fe}^{+3} + \operatorname{HO}_{2}^{\bullet} \to \operatorname{Fe}^{+2} + \operatorname{O}_{2} + \operatorname{H}^{+}$	(3.10)
$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$	(3.11)

Em soluções ácidas, o OH^{\bullet} é o agente oxidante predominante. Ou seja, o processo Fenton clássico utiliza um sal solúvel de Fe^{+2} e é altamente dependente do pH (DANTAS *et al.*, 2005; FERROUDJ *et al.*, 2013; KARTHIKEYAN *et al.*, 2013; NEYENS & BAEYENS, 2003). Sendo assim, embora seja bastante eficiente em pH ácido, o processo Fenton apresenta ainda o inconveniente de formação de lodo (formação de precipitado de hidróxido de Fe^{+3}) proveniente da etapa de neutralização.

O desenvolvimento de sistemas em que o ferro se encontra na forma não solúvel – sistemas heterogêneos – tem surgido como uma alternativa para contonar os problemas advindos do uso do ferro solúvel. Ferro pode estar suportado em uma matriz sólida – por exemplo, carvão ativado (DANTAS *et al.*, 2006) – ou ainda serem utilizados os óxidos de ferro hematita, goetita e ferridrita (KWAN & VOELKER, 2003).

Os processos heterogêneos consomem uma menor quantidade de peróxido de hidrogênio quando comparados aos sistemas homogêneos. Com isso, há uma redução no custo do tratamento de efluentes (DANTAS *et al.*, 2006). Além disso, ainda é possível trabalhar com pHs mais próximos à neutralidade. Enquanto o processo Fenton clássico tem seu pH ótimo em torno de 3,0 (NEYENS & BAEYENS, 2003; PERA-TITUS *et al.*, 2004), os processos heterogêneos trabalham com o pH na faixa de 5,0 a 7,0 (ANDREOZZI *et al.*, 2008; BABUPONNUSAMI *et al.*, 2012). Os óxidos de ferro, em algumas de suas formas, têm propriedades magnéticas e isso facilita sua separação do meio líquido (JIA *et al.*, 2008). É possível, ainda, a reutilização desses óxidos, apesar de sua atividade apresentar redução com o número de utilizações (FERROUDJ *et al.*, 2013; GUI *et al.*, 2012; KARTHIKEYAN *et al.*, 2013; NOGUEIRA *et al.*, 2007; WENG *et al.*, 2013).

Foi sugerido (KWAN & VOELKER, 2003) que a formação de radicais hidroxil por meio de um sistema Fenton Heterogêneo deve acontecer através das reações representadas pelas equações (3.12) a (3.14).

$$\equiv Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe^{+3} + H_2O_2 \tag{3.12}$$

$$\equiv Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+2} + HO_2^{\bullet} + H^+$$
(3.13)

 $\equiv Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow \equiv Fe^{+3} + OH^{\bullet} + OH^{-}$ (3.14)

A decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio com metais ou óxidos metálicos tem sido descrita pelo mecanismo de Weiss, cuja reação global está representada pela equação (3.15):

$$H_2O_2 + S \rightarrow OH^{\bullet} + OH^- + S^*$$
 (3.15)
onde S representa um sítio ativo do catalisador e S^{*}, o sítio oxidado

Entretanto, Dantas *et al.* (2006) observaram que o mecanismo de Weiss não é adequado para descrever a decomposição de peróxido de hidrogênio em um compósito misto Fe₂O₃/carbono. O mecanismo proposto por estes autores é bastante semelhante ao modelo clássico de velocidade de Langmuir-Hinshelwood e pode ser representado pela equação (3.16):

$$r = \frac{kS_{\rm T}[{\rm H}_2{\rm O}_2]}{1 + K[{\rm H}_2{\rm O}_2]} \tag{3.16}$$

em que S_T é a concentração total de sítios, $[H_2O_2]$ é a concentração de peróxido de hidrogênio, k e K são as constantes de velocidade e de equilíbrio.

Os processos catalíticos heterogêneos, promovidos por óxidos de ferro, são fortemente afetados pela morfologia do ferro, tamanho de partículas e área específica (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Chiou *et al.* (2013) citam que as nanopartículas metálicas têm um potencial de Fermi maior e que esta propriedade é útil na catálise de reações com transferência de elétrons. Isso representa uma vantagem em reações de formação de radicais. O potencial ou energia de Fermi é "*a energia do elétron mais energético no estado fundamental de um gás de elétrons livres (gás de Fermi) de densidade n*" (RODRIGUES & MURTEIRA, 2011). Portanto esta energia influencia na capacidade de troca de elétrons. Esta propriedade é também característica de semicondutores, categoria na qual se enquadram os óxidos de ferro (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

3.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO

Devido às múltiplas aplicações dos óxidos de ferro, vem aumentando a pesquisa relativa à síntese e produção destes compostos em tamanhos de nanopartículas. Nanopartículas têm elevada razão área/volume e a estrutura e propriedades podem diferir das partículas de maior tamanho. Então, reduzindo o tamanho das partículas de óxidos de ferro poderia ser aumentada a reatividade superficial.

Vários procedimentos de síntese visando à obtenção de óxidos de ferro nanoparticulados são relatados na literatura (CHENG *et al.*, 2005; CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; DESHPANDE *et al.*, 2005; GIRI *et al.*, 2005; HYEON *et al.* 2001; REYNOLDS *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2004). Teja e Koh (2009) apresentam diversos métodos de obtenção e os dividem em fase gasosa, fase líquida, duas fases, sol-gel e hidrotérmicas com alta pressão. Mahmoudi *et al.* (2011) indicam que óxidos de ferro com propriedades específicas – ou SPIONs (do termo em inglês *Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles*) – podem ser preparados por métodos físicos, químicos e biológicos.

3.3.1 Métodos Físicos

Os métodos físicos trazem a vantagem das partículas obtidas não estarem contaminadas com os reagentes que normalmente são utilizados nos métodos químicos (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

3.3.1.1 Injeção de Fluxo

O uso de um reator tubular de fluxo segmentado (RTFS) foi registrado para a separação contínua de diferentes pós cerâmicos de alta qualidade com uma faixa estreita de distribuição de tamanho. A maior desvantagem do RTFS é o tempo de residência que, geralmente, é muito longo devido às etapas de pré-mistura e segmentação serem separadas. Para reduzir o tempo de reação pode ser utilizada a síntese de injeção de fluxo (SIF). Esta técnica traz a possibilidade de alta reprodutibilidade por possuir a característica de fluxo em pistão, alta homogeneidade de mistura e um controle externo preciso do processo (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

Mahmoudi *et al.* (2011) citam ainda que a concentração e a taxa de fluxo são fatores importantes na especificação do tamanho e estreita distribuição das partículas.

3.3.1.2 Aerossol/Vapor

O método consiste em bombear uma solução de sal de ferro por um tubo capilar para formação do *spray*, utilizando ar como carreador. Este *spray* é conduzido a uma fornalha em que o sal é decomposto e há a formação do óxido (BASAK *et al.*, 2007).

Partículas com tamanho de 20 nm foram sintetizadas pelo método de pirólise por *eletrospray/spray*/aerossol. Há relatos de utilização do método com oxihidróxido de ferro (FeOOH) e ferritina, ambos recobertos com proteína, em que *eletrospray* garante a perfeita formação de gotas e a homogeneidade no tamanho das partículas obtidas. A temperatura necessária é em torno de 800 °C em um forno que utiliza aerossol (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

3.3.1.3 Separação por Laser Pulsante

Este método é considerado seguro uma vez que não há contaminação da nanopartícula e foi aplicado para vários materiais, como: metais, óxidos simples e complexos e polímeros. O método ainda traz a vantagem de fácil controle pela otimização dos parâmetros do laser, como intensidade e comprimento de onda. Foi verificado que a densidade do laser e a pressão do gás de arraste têm efeito sobre o tamanho das partículas. É possível a obtenção de nanopartículas também em meio líquido, utilizando esta técnica (MAHMOUDI *et al.*, 2011)

3.3.1.4 Moagem em Moinho de Bolas

Este método promove a redução do tamanho das partículas pelo uso de um moinho de bolas com alta energia. A desvantagem deste método é o baixo rendimento, assim é mais apropriado para fins laboratoriais (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

Chen *et al.* (2013) reportam-se à produção de nanopartículas de ferrito de zinco (ZnFe₂O₄) por moagem em solução aquosa auxiliado por ondas ultrassônicas em uma atmosfera de água ultrapura.

3.3.2 Métodos Biológicos / Biomineralização

As nanopartículas de óxido de ferro podem ser preparadas por espécies orgânicas como bactérias, fungos e proteínas. A biomineralização é uma nova fonte para preparo de substâncias biocompatíveis. É um processo intermediário entre as fases orgânica e inorgânica. Permite a nucleação e o crescimento dos cristais tanto em sistemas naturais quanto sintéticos. Magnetita intracelular foi produzida por bactérias magnetotáticas, incluindo a bactéria de água doce *magnetospirillum magnetotacticum* e quatro cepas marinhas não identificadas totalmente, MV-1, MC-1, MC-2 e MV-4. Algumas cepas produzem cristais com formatos característicos. O maior problema deste método é a baixa produtividade (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

3.3.3 Métodos Químicos

3.3.3.1 Coprecipitação

Os métodos de coprecipitação apresentam a facilidade e o caminho químico eficiente e conveniente para conseguir óxidos, como magnetita (Fe_3O_4) e maghemita (γ -Fe₂O₃), pela hidrólise forçada de soluções de sais de ferro na presença de uma base. A reação de síntese da magnetita pode ser formulada como mostrado na equação (3.17) (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

$$Fe^{+2} + 2 Fe^{+3} + 8 OH^{-} \leftrightarrow Fe_{3}O_{4} + 4 H_{2}O$$
 (3.17)

As características físicas e químicas – como tamanho, distribuição do tamanho, saturação magnética e composição – das partículas sintetizadas são dependentes significativamente dos parâmetros de síntese. Entre eles o tipo de sal, a razão entre os sais ferrosos e férricos, o tipo de base, o pH, a força iônica do meio, a taxa de homogeneização e a temperatura. A presença de surfactantes também altera a distribuição do tamanho das partículas.

Ozaki *et al.* (1984) produziram hematita em formato de rosca sem fim, utilizando cloreto férrico (FeCl₃) em solução aquosa e em solução etanol/água e dihidrogenofosfato de sódio (NaH₂PO₄) a 100°C. Com a solução etanol/água e menores quantidades de fosfato obtiveram uma mistura de hematita e oxihidróxido

férrico. Em seu estudo perceberam que a quantidade de fosfato influencia a morfologia das partículas.

Aschauer *et al.* (2006) verificaram que a supersaturação da solução, bem como o uso de aditivos, altera a forma e a morfologia dos óxidos de ferro. A supersaturação influencia na formação de oxihidróxido férrico (β-FeOOH) e a adição de ácido diamino tetrafosfônico (EDTP) forma partículas de hematita.

Gui *et al.* (2012) prepararam nanopartículas de óxido de ferro em fase aquosa, utilizando carboximetilcelulose e cloreto ferroso e posterior adição de borohidreto de sódio. Então, ar comprimido foi borbulhado na solução para oxidar a mistura. Após lavagem com água e etanol, as partículas foram secas a 90 °C.

Em presença de oxigênio, a magnetita formada pode ser oxidada a maghemita e/ou hidróxido férrico, conforme as equações (3.18) e (3.19) (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

$$Fe_{3}O_{4} + 2 H^{+} \rightarrow \gamma - Fe_{2}O_{3} + Fe^{+2} + H_{2}O$$

$$Fe_{3}O_{4} + O_{2} + H_{2}O \rightarrow 3 Fe(OH)_{3}$$
(3.18)
(3.19)

Os óxidos de ferro também podem ser preparados como compósitos com outros materiais, metálicos ou não, pelo método da coprecipitação. Chiou *et al.* (2013) reportam-se à formação de compósitos de prata e óxido de ferro, em que a prata é recoberta por nanopartículas de óxido.

Outro compósito obtido na forma de nanopartículas e nanobastões é o ferrito de níquel (NiFe₂O₄), que foi sintetizado a partir de nitrato de ferro III (Fe(NO₃)₃), nitrato de níquel III (Ni(NO₃)₃), óxido de polietileno e hidrato de hidrazina (SIVAKUMAR *et al.*, 2013).

Com a utilização de borohidreto de sódio adicionado a uma solução de cloreto ferroso (FeCl₂.4 H₂O) em uma solução etanol/água podem ser preparadas nanopartículas de ferro com valência zero (BABUPONNUSAMI *et al.*, 2012; BABUPONNUSAMI *et al.*, 2013). Yesiller *et al.* (2013) citam também que um método similar é utilizado para produzir nanopartículas de ferro suportadas em alumina.

3.3.3.2 Microemulsão

A microemulsão é composta de hidromicelas e é reconhecida como uma solução isotrópica transparente de dois líquidos imiscíveis. A microemulsão para

síntese de nanopartículas é um método de coprecipitação em reatores de microcavidades com espaços menores que 10 nm. Pela introdução de sais de ferro e emulsões básicas, as microcavidades passam por colisões contínuas, coalescência e nova quebra, o que resulta na formação de precipitado nas micromicelas (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

As microemulsões parecem ser um método adequado para produzir SPIONs e outras nanopartículas com estrutura "núcleo/casca" para diversas aplicações (ATARASHI *et al.*, 1999; OHMORI *et al.*, 1993; VISWANADH *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 1999; ZHANG *et al.*, 2010).

Zhang *et al.* (2010) produziram nanopartículas núcleo/casca Fe/Fe₃O₄ pela redução de cloreto férrico com borohidreto de sódio e combinação com microemulsão. A reação de obtenção pode ser representada pela Equação (3.20).

$$2 \text{ FeCl}_3 + 6 \text{ NaBH}_4 + 18 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Fe} + 21 \text{ H}_2 + 6 \text{ B(OH)}_3 + 6 \text{ NaCl}$$
 (3.20)

Nanopartículas de óxidos de metais foram produzidos por Bumajdad *et al.* (2007) utilizando uma mistura de água e n-heptano estabilizada por uma mistura de surfactantes (brometo de di-n-didodecilmetilamonio (DDAB) e Brij® 35) com tamanho entre 30 e 60 Å.

Khadzhiev *et al.* (2103) citam que o método de microemulsões pode ser associado aos métodos hidrotérmico e de decomposição térmica. Observam também que aspectos físicos como temperatura, pressão, irradiação, entre outros, influenciam na formação da partícula.

3.3.3.3 Decomposição térmica

A decomposição de vários precursores de ferro na presença de surfactantes orgânicos a quente é reconhecida como um método de decomposição a altas temperaturas e é utilizado para a síntese de SPIONs com excelente controle de tamanho, faixa estreita de distribuição, uniformidade e alta cristalinidade (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

O tamanho das nanopartículas pode ser controlado pelos seguintes fatores: concentração do precursor, pH da fase aquosa, condições da decomposição térmica, composição da fase apolar (hidrocarbonetos) (KHADZHIEV *et al.*, 2013).

Magnetita pode ser preparada pela decomposição térmica do acetilacetonato de ferro III, maghemita a partir de pentacarbonil de ferro na presença de N-óxido de trimetila e uma mistura dos dois óxidos com a decomposição apenas do pentacarbonil de ferro (SIMEONIDIS *et al.*, 2007). Em outro estudo, Maity *et al.* (2009) obtiveram magnetita tendo como precursor o acetilacetonato de ferro III e trietileno glicol. Sharma e Jeevanandam (2012) obtiveram maghemita suportada em óxido de magnésio e reportaram que a temperatura afeta o tamanho das partículas do óxido de ferro. Amara *et al.* (2009) reportaram a produção de óxidos de ferro pela decomposição térmica do dodecarbonil triferro na presença de ácido oleico. Após secagem das partículas foi realizado o recozimento a 300, 700 e 900 °C. As partículas obtidas apresentaram características magnéticas diferentes, conforme a temperatura utilizada neste processo.

Shao *et al.* (2006) obtiveram nanopartículas por decomposição térmica a temperaturas relativamente baixas, 160 a 180 °C. O tamanho das partículas e a saturação magnética diminuem com o aumento da temperatura.

Partículas de sílica recobertas com óxido de ferro podem ser preparadas em duas fases: preparo das microesferas de sílica e deposição das nanopartículas de óxido de ferro. As partículas de sílica são sintetizadas a partir de ortosilicato de tetraetila, etanol e amônia, mantidos em agitação durante 24h. Após lavadas e secas são adicionadas a uma mistura de acetilacetonato de ferro III e éter difenílico. As partículas núcleo/casca obtidas são superparamagnéticas (KISHORE e JEEVANANDAM, 2012).

Uma desvantagem deste método é a utilização de solventes orgânicos para síntese das nanopartículas.

3.3.3.4 Pirólise induzida por Laser

Outro método contínuo que não requer a separação por tamanho das partículas é a pirólise induzida por laser com precursores em fase gasosa ou aerossol. Mahmoudi *et al.* (2011) citam que é possível obter nanopartículas de maghemita pelo processamento de vapores de pentacarbonil de ferro com laser de dióxido de carbono (CO₂) em atmosfera oxidante de misturas de ar/argônio e ar/etileno. A proporção de ar na mistura gasosa influencia as características das partículas resultantes. Relatos afirmam que a cristalinidade pode ser controlada pela temperatura do processo.

3.3.3.5 Sol-Gel

Os óxidos de ferro e outras nanopartículas podem ser obtidos pelo método sol-gel. Este é um método úmido adequado para preparação de metais e é baseado na hidroxilação e condensação de precursores moleculares em solução, dando origem a um sol de nanopartículas. Por este método é possível obter nanopartículas monodispersas com forma previsível. Para obter a cristalinidade é necessário um tratamento térmico. As características físicas e químicas do material são influenciadas pelo solvente, temperatura, tipo, concentração e natureza dos precursores, pH e agitação (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

Sugimoto *et al.* (2009) prepararam partículas de hematita a partir de FeCl₃ e NaOH com adição de sulfato de sódio e dihidrogenofosfato de sódio mantido a 100 °C por 8 dias. As partículas de hematita obtidas tinham o formato de amendoins.

Utilizando o método sol-gel podem ainda ser obtidas nanopartículas de ferrito de Lantânio (LaFeO₃) por calcinação do gel formado pela mistura de uma solução aquosa de nitrato férrico (Fe(NO₃)₃), nitrato de lantânio (La(NO₃)₃) e amido (KÖFERSTEIN *et al.*, 2013). Óxido de zinco (ZnO) pode ser dopado com ferro (ZnO:Fe) formando um semicondutor por um método similar, utilizando acetato de zinco (Zn (CH₃COO)₂) e cloreto férrico dissolvido em 2-metoxietanol e posterior adição de monoetanolamina. O gel resultante foi calcinado e as partículas obtidas foram moídas, peletizadas e sinterizadas (AYDIN *et al.*, 2013). O óxido de zinco pode ser também sintetizado com óxido férrico a partir de uma mistura de magnetita (Fe₃O₄) e acetato de zinco na qual é adicionado etanol e deixada em agitação até a formação do gel. Neste caso, o gel foi seco a vácuo e, depois, recozido em uma rampa de aquecimento de 350 °C a 650 °C (HASANPOUR, 2013).

Um catalisador de ferro-cobalto-alumínio também foi preparado pelo método sol-gel seguido de calcinação a partir da mistura de nitrato férrico (Fe(NO₃)₃, nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂), nitrato de alumínio (Al(NO₃)₃) e ácido cítrico. O precipitado obtido foi seco e, depois, calcinado. As partículas foram moídas em um moinho planetário e apresentaram um diâmetro médio de 5 μ m. Foi utilizado como catalisador Fenton e uma concentração inicial de fenol de 1000 mg.L⁻¹ foi totalmente oxidada com 0,5 g.L⁻¹ do catalisador (KARTHIKEYAN *et al.*, 2013).

Hassan *et al.* (2013) produziram nanofibras de carbono recobertas com Fe₃O₄ que apresentavam uma morfologia porosa bem específica a partir de

poliacrilonitrila pelo método sol-gel e *eletrospinning*, que consiste na aplicação de alta voltagem a uma gota de líquido, o que imprime uma carga a esta gota. Devido às forças eletrostáticas a gota se estica e forma fibras com o material da solução.

3.3.3.6 Polióis

Outra rota química para síntese de nanopartículas de tamanho uniforme e magneticamente estáveis com alta cristalinidade é o método que utiliza polióis. O papel principal dos polióis é a possibilidade de reduzir a razão sal de metal:metal. Para propiciar a dissolução dos sais inorgânicos são utilizados solventes de alto ponto de ebulição. As partículas preparadas mostram fácil dispersão tanto em água como em solventes apolares, devido à formação de ligantes hidrofílicos de poliol na superfície das partículas magnéticas. É uma reação cineticamente controlável tanto em escala de laboratório quanto em escala industrial (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

Magnetita e maghemita podem ser obtidas a partir de acetilacetonato de ferro III, 1,2 hexadecanediol, com adição de polímero PVP como surfactante (LIU *et al.*, 2007) e magnetita a partir do cloreto férrico hexahidratado e sulfato ferroso em etileno glicol (BASTAMI e ENTEZARI, 2013).

Arndt *et al.* (2014) estudaram a síntese de óxidos de ferro utilizando o método e variando o precursor, o poliol e os aditivos. Comprovaram que a forma, o tamanho e a densidade magnética das partículas obtidas variam com a diferente combinação dos reagentes/solvente. Zhang *et al.* (2013) verificaram que a temperatura afeta o tamanho das nanopartículas produzidas, utilizando acetilacetonato de ferro III, polietileno glicol com a adição de polivinil-pirrolidona ou polietileno-imina.

Abbas *et al.* (2013) e Abbas *et al.* (2014) propõem um método mais barato de síntese de SPIONs para uso medicinal, utilizando um método com polietileno glicol isento de surfactantes. Em um dos estudos compararam com partículas sintetizadas por outro método e obtiveram características similares. Pelo mesmo método, Islam *et al.* (2013) produziram nanopartículas de níquel-ferro com o mesmo objetivo.

3.3.3.7 Sonoquímica

O processo sonoquímico advém da cavitação acústica. Há a formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas no meio aquoso, o que provoca pontos

de altas temperaturas e pressões. Assim, os compostos organometálicos e/ou solventes se decompõem no interior da bolha. Este processo gera partículas amorfas e com alta porosidade. As taxas de decomposição neste processo dependem de pressão de vapor dos precursores, pressão de vapor do solvente e o gás ambiente (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

A maior vantagem do método sonoquímico é sua capacidade de conseguir uma mistura dos íons em nível atômico na fase amorfa, de tal forma que a fase cristalina é obtida por recozimento a relativamente baixas temperaturas (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

Mandel *et al.* (2014) comprovaram que é possível obter nanopartículas de magnetita com tamanho e formato definidos, utilizando a técnica de coprecipitação auxiliada pelo ultrassom.

Hassanjani-Roshan *et al.* (2011), Islam *et al.* (2011), Liu *et al.* (2014), Marchegiani *et al.* (2012), Phu *et al.* (2012) e Pinkas *et al.* (2008) reportam-se à síntese de magnetita e/ou maghemita utilizando diversos precursores. Hassanjani-Roshan *et al.* (2011) e Islam *et al.* (2011) utilizam apenas reagentes inorgânicos para a síntese, sendo que os demais utilizam compostos organometálicos ou solventes orgânicos.

3.3.3.8 Hidrotérmico

O método hidrotérmico também é um método promissor para a síntese de nanopartículas com tamanho e morfologia específicas. Este método tem como característica a utilização de altas temperaturas e altas pressões, o que propicia a hidrólise e a desidratação de sais de ferro. Nestas condições, a solubilidade dos óxidos é baixa e isso propicia a supersaturação do meio (MAHMOUDI *et al.*, 2011).

Vários estudos relatam a produção de nanopartículas de óxido de ferro ou compósitos pelo método hidrotérmico para utilização em biomedicina, como: bactericida, aplicações em ressonância magnética, ataque de células cancerosas, técnicas terapêuticas, distribuição de medicamentos, tratamento hipertérmico, diagnóstico de câncer, entre outras (BEHDADFAR *et al.*, 2012; CAI *et al.*, 2013; GAN & ZHAO, 2013; GE *et al.*, 2009; HSIEH *et al.*, 2010, JOSHI *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2014; SITU & SAMIA, 2014).

Fatores que influenciam nas características das nanopartículas sintetizadas são: solvente utilizado, concentração dos sais, temperatura e tempo de reação

(MAHMOUDI *et al.*, 2011). Ozel *et al.* (2015) associaram o método de coprecipitação ao hidrotérmico e verificaram que o tempo de reação também afeta o tamanho das partículas.

Jia *et al.* (2005) produziram nanotubos de maghemita a partir de cloreto férrico (FeCl₃) e de dihidrogenofosfato de sódio (NaH₂PO₄) a 220 °C por 48h. Em outro estudo, Jia *et al.* (2008) obtiveram anéis de maghemita pelo mesmo método com a adição de sulfato de sódio (Na₂SO₄) à solução inicial. Neste método, inicialmente se forma a hematita que, após exposição ao calor em atmosfera redutora seguido de exposição ao ar, se converte em maghemita.

Hematita, maghemita e magnetita podem ser sintetizadas por tratamento em forno de micro-ondas em solução de álcool/água de cloretos de ferro (II) e ferro (III) na presença de hidróxido de sódio. Hu *et al.* (2011) produziram hematita com o cloreto de ferro (III) como precursor, enquanto a magnetita e a hematita foram obtidas com o cloreto de ferro (II), dependendo apenas do método de secagem. A maghemita pura foi obtida com uma mistura dos dois sais. O tamanho das partículas variou com as condições experimentais (HU *et al.*, 2011).

Repko *et al.* (2013) prepararam partículas de magnetita e maghemita com propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas, utilizando o processo hidrotérmico em uma solução de água, pentanol, cloreto de ferro (II), nitrato de ferro (III) e ácico oleico. As partículas hidrofílicas foram produzidas na presença de oleato de sódio na reação. O tamanho das partículas foi controlado pela adição de solvente orgânico (octanol ou tolueno). O aumento da força iônica da solução durante a reação torna hidrofóbicas as partículas formadas. A técnica foi considerada ambientalmente amigável pelo fato de não utilizar compostos orgânicos recalcitrantes.

Outros autores produziram magnetita a partir de diversos métodos hidrotérmicos. Cai *et al.* (2013) produziram partículas esféricas, ou quase esféricas, de Fe₃O₄ recobertas de uma camada de polietilenoimina, na faixa de 11,5 a 18,9 nm. Roberts *et al.* (2014) produziram partículas com diâmetro médio de 4,4 \pm 0,9 nm utilizando acetilacetonato de ferro e ácido oleico em tempertauras de 200 °C. Utilizando metanol supercrítico, Veriansyah *et al* (2010) produziram partículas esféricas com diâmetro médio de 37 \pm 6 nm. Mizutani *et al.* (2010) utilizaram FeCl₃.6H₂O e com ajuste da concentração de lactato de ferro e de sulfato ferroso conseguiram controlar o tamanho das partículas de magnetita de 9,5 até 38,6 nm. Tang *et al.* (2013) relataram a síntese de um compósito de óxido de grafeno
reduzido (RGO) e magnetita a partir da dissolução de óxido de grafeno em etileno glicol e depois adicionado a uma mistura de citrato de sódio, cloreto férrico e ureia. A mistura foi transferida a um reator e mantida a 200 °C por 12h e foram obtidas microesferas em torno de 130 nm aglomeradas na superfície do RGO. Outro nanocompósito de prata, óxido de ferro e RGO foi preparado pelo tratamento hidrotérmico de uma solução contendo óxido de grafeno, cloreto de ferro (II) tetrahidratado, nitrato de prata e etanol a 130 °C por 3h. O tamanho médio das partículas de Ag/Fe₂O₃ obtidas foi de 20 nm com RGO e 13 nm sem RGO (JOSHI *et al.*, 2014).

4 SECÇÃO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS ANALÍTICOS

4.1.1 Reagentes e Soluções

Neste trabalho, foram utilizados solução de peróxido de hidrogênio a 50% (INTEROX 50-10, Peróxidos do Brasil) e etanol absoluto (Reagen). Também foram utilizados os reagentes cloreto férrico (FeCl₃.6H₂O), dihidrogenofosfato de sódio (NaH₂PO₄.H₂O) e sulfato de sódio (Na₂SO₄). Todos estes da marca Reagen.

O gás para redução de hematita foi uma mistura de hidrogênio e argônio de relação molar 8:92 (Air Liquide, Brasil).

4.1.2 Análises de Peróxido de Hidrogênio e Concentração de Ferro

A concentração verdadeira da solução de peróxido de hidrogênio (INTEROX® 50-10) foi determinada pelo método de titulação com permanganato (APHA, 1995). Este método é adequado para avaliar concentrações de soluções aquosas de H_2O_2 entre 0,25 a 70 m/m.

As análises de H_2O_2 residual foram realizadas por meio do método colorimétrico de vanadato de amônio (NOGUEIRA et al., 2005). Este método é adequado para medir concentrações até 400 mg.L⁻¹ e apresentou menor variabilidade do que o método de titulação iodométrica.

As análises de ferro total, ferro II e ferro III foram realizadas pelo método colorimétrico do tiocianato de potássio (APHA, 1995).

Todas as leituras colorimétricas foram realizadas em fotocolorímetro Superfoto (Alfakit, Brasil).

4.1.3 Análises de Caracterização do Catalisador

As partículas de maghemita sintetizadas foram caracterizadas através de medidas de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196,15 °C (77K), ou seja, no ponto normal ebulição do nitrogênio. As isotermas foram realizadas em analisador automático de sorção de gases AUTOSORB-1 (Quantachrome

Instruments, EUA). Isoterma de adsorção de nitrogênio na temperatura normal de ebulição é a técnica mais comumente utilizada para determinação de área específica e caracterização textural de sólidos porosos (DO, 1998).

As partículas de óxido de ferro sintetizadas foram caracterizadas também através de Espectroscopia de foto-elétrons excitados por raios-X (XPS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A análise das concentrações relativas de elementos da superfície foi obtida por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), realizada em espectrômetro MULTILAB ESCA3000 (VG Microtech, Reino Unido). A energia empregada no analisador foi de 58,7 eV para obtenção de espectros de alta resolução. As concentrações relativas de elementos da superfície do adsorvente foram calculadas pelas medidas das áreas dos picos no espectro de alta resolução gerado.

As análises morfológicas das partículas, utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), foram realizadas no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UTFPR (Universidade Tecnológica Federal do Paraná) em equipamento EVO MA 15 (Carl Zeiss, Alemanha) com ampliação contínua de 7 a 10⁶ vezes e detectores de elétrons secundários EDS Oxford X-Max de 20 mm² com resolução de 125 eV (resolução de 3 nm a 30 kV) e em equipamento TESCAN VEGAS 3 LMU com resolução de 3 nm e magnificações de até 300kX. As imagens com pressão controlada entre 3 a 500 Pa e análise de aspectos tridimensionais por estereoscopia de elétrons secundários foram processadas pelo programa Mex da Alicona, que conta com sistema de análise química tipo EDS (Oxiford) com software AZ Tech (Advanced) e com detetor tipo SDD de 80 mm², do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.Todas as análises foram realizadas a 20 kV, com cobertura das partículas com ouro.

4.2 PROJETO DO REATOR

O reator de síntese de partículas de óxido de ferro foi concebido com base nos parâmetros gerais de reação: temperatura de 250 °C e pressão de 4,0 MPa. Nestas condições, no interior do reator haverá a presença de vapor superaquecido. Sendo assim, o reator foi confeccionado em aço inoxidável 304 e revestido internamente com Teflon® (JIA *et al.*, 2008) – politetrafluoretileno (PTFE) –

adequado para suportar temperaturas de até 300 °C e a pressão da reação. Foi proposto um reator com volume interno de 150 mL e com sistema de fechamento flangeado (Figura 4.1).

Para a vedação do reator foram testados anéis de diversos materiais: papelão hidráulico, papel de amianto, viton® (dipolímero contendo hexafluorpropileno e fluoreto de vinilideno) e latão revestido com fita de politetrafluoretileno (PTFE). O Anexo A apresenta o projeto completo do reator com as dimensões e especificações para confecção.

FIGURA 4.1 - PROJETO SIMPLIFICADO DO REATOR APRESENTANDO CARACTERÍSTICAS



Item	Descrição
1	Vaso do reator
2	Colar do reator
3	Base do reator
4	Tampa do Reator
5	Parafuso de Fechamento

Fonte: A autora (2015).

4.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.3.1 Síntese de Nanopartículas

0

A síntese de nanopartículas de óxido de ferro foi realizada, baseada no procedimento apresentado por Jia *et al.* (2008). Segundo o autor, inicialmente há a formação de hematita (α -Fe₂O₃) a partir do cloreto férrico, depois, redução à magnetita (FeO.Fe₂O₃) e, finalmente, oxidação à maghemita (γ -Fe₂O₃). As reações são apresentadas nas Equações (4.1) a (4.3) (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

$$2 FeCl_3 + 3 H_2 0 \xrightarrow{O_2} \alpha - Fe_2 O_3 + 3 HCl$$
(4.1)

$$3 \alpha - Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2 FeO.Fe_2O_3 + H_2O$$
 (4.2)

2
$$FeO.Fe_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \to 3 \gamma - Fe_2O_3$$
 (4.3)

Para garantir a reprodutibilidade entre as bateladas de síntese, foram preparadas duas soluções-estoque:

- Solução A: Solução de cloreto férrico (FeCl₃.6H₂O) na concentração de 4,0.10⁻² mol.L⁻¹;
- Solução B: Solução mista de dihidrogenofosfato de sódio (NaH₂PO₄) na concentração de 3,6. 10⁻⁴ mol.L⁻¹ e sulfato de sódio (Na₂SO₄) na concentração de 1,1.10⁻³ mol.L⁻¹.

A síntese da hematita (α -Fe₂O₃) foi realizada, adicionando-se 60 mL da solução A e 60 mL da solução B ao reator. Então, levou-se o reator a uma mufla de temperatura programável – modelo Elektro Therm (Linn, Alemanha) – mantida a 220 °C por 48h.

Após esta etapa, o material foi centrifugado e as partículas lavadas 3 (três) vezes com água deionizada e 2 (duas) vezes com etanol absoluto. As lavagens foram realizadas adicionando-se o solvente às partículas e agitando a mistura com a utilização de um misturador do tipo vortex para garantir a suspensão. Após cada lavagem, as partículas eram separadas através de centrifugação a 3.000 rpm por 2min em centrífuga Modelo Excelsa Baby I – 206 (FANEM, Brasil). As partículas

foram então secas em estufa digital Digital Timer - modelo SX 1.5 DTMS (Sterilifer, Brasil) – a 80 °C por 2h.

A magnetita (Fe₃O₄) foi preparada por um processo de redução à alta temperatura. As partículas de hematita foram levadas a um forno – modelo EDG 10 P-S 3000 Vácuo (EDG Equipamentos, Brasil) – de atmosfera controlada de hidrogênio e argônio e mantidas a 360 °C por 5h. Para garantir a atmosfera redutora, primeiramente, mantendo-se a válvula de saída fechada, abriu-se a válvula de gás de reação até enchimento completo do volume do forno e, então, abriu-se a válvula de saída por alguns instantes. Fechou-se novamente a válvula de saída e esperou-se que a pressão positiva fosse atingida. A seguir, abriu-se a válvula de saída e foi estabelecido o fluxo do gás de 1 L.min⁻¹ utilizando uma válvula reguladora de fluxo (Protec, Brasil). Após o tempo de reação, deixou-se esfriar na mesma atmosfera utilizada na redução.

Após o resfriamento da magnetita, foi preparada a maghemita (γ-Fe₂O₃) por oxidação com aquecimento e exposição ao ar. O forno que continha a magnetita foi aberto para garantir a troca de atmosfera e fechado novamente. A temperatura foi ajustada para 240 °C e mantida por 2h.

A Figura 4.2 apresenta um diagrama de blocos do processo de síntese.

Ao todo foram realizadas 13 (treze) bateladas com obtenção de partículas em suspensão, denominadas de F1, F2 e S1 a S11, apresentadas na Tabela 4.1.

Bataladas	Volume de Solução (mL)	
Dateiauas	Α	В
F1 e F2	50	50
S1 a S3	50	50
S4 a S11	60	60

TABELA 4.1 – VOLUME DAS SOLUÇÕES UTILIZADO NA SÍNTESE DO ÓXIDO DE FERRO

Fonte: A autora (2015).



FIGURA 4.2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SÍNTESE DO ÓXIDO DE FERRO

Fonte: A autora (2015).

4.3.2 Decomposição de Peróxido de Hidrogênio sobre o Catalisador

A atividade catalítica das partículas de óxido de ferro sintetizadas foi avaliada através da reação de decomposição de peróxido de hidrogênio.

As reações de decomposição de peróxido de hidrogênio foram realizadas em reatores descontínuos agitados (tipo *Jar Test*) com capacidade de 500 mL mantidos a temperatura ambiente. Os testes foram realizados com velocidade de agitação de 200 rpm.

Um volume adequado de água destilada tinha seu pH ajustado com adição de solução de H₂SO_{4 a} 10% ou de solução de NaOH a 30%. Após o ajuste de pH, adicionava-se uma quantidade adequada de peróxido de hidrogênio (INTEROX® 50-10) – cuja concentração real era anteriormente determinada – para obtenção de uma solução na concentração desejada. Eram medidos 100 mL de solução que eram então transferidos para os reatores agitados e, a seguir, a cada um dos reatores, era adicionada a massa de catalisador adequada.

Regularmente era coletada uma amostra para verificar a decomposição do peróxido. Ou seja, a variável analisada era a concentração de H₂O₂ na solução para cálculo da percentagem de decomposição.

Em paralelo foi realizada a análise da concentração de íons férrico e ferroso em solução. O objetivo era verificar se havia a lixiviação de ferro e se a decomposição de peróxido de hidrogênio é realizada em fase sólida ou pelo ferro em solução.

Antes das análises, as amostras eram filtradas em membrana de acetato de vinila (tamanho de poro de 0,22 μ m). A filtração se faz necessária para interrupção da degradação do H₂O₂ pelo óxido de ferro e devido ao método para análise de ferro utilizar reagentes que solubilizam o ferro presente no óxido.

4.3.2.1 Testes Preliminares de Verificação da Atividade Catalítica do óxido de ferro

Propôs-se estudar a decomposição do peróxido de hidrogênio em diferentes pHs e diferentes massas de catalisador. Para isso, primeiramente, alguns valores de máximo e de mínimo deveriam ser definidos. Os valores foram definidos com base nos trabalhos encontrados na literatura sobre a decomposição por Fenton heterogêneo com utilização de nanopartículas. Os valores máximos e mínimos para as 3 (três) variáveis definidas – pH, concentração de catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio – são os apresentados na Tabela 4.2.

Com base nos valores da Tabela 4.2 foram definidos três níveis para cada variável (Tabela 4.3). E, assim, foi utilizado o delineamento de experimentos com três variáveis e três níveis, como apresentado na Tabela 4.4.

TABELA 4.2 – VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS DE CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E pH ENCONTRADOS NA LITERATURA

Valores	рН	Conc. do Catalisador (g/L)	Conc. de H ₂ O ₂ (g/L)
Mínimo	2,7 (BACH <i>et al.</i> , 2010)	0,05 (SOON <i>et al.</i> , 2011)	0,004 (BAE <i>et al.</i> , 2013)
Máximo	7,0 (ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2008; SOON <i>et al.</i> , 2011)	2,0 (KARTIKEYAN <i>et al.,2013</i>)	3,4 (SOON <i>et al.</i> , 2011)

CONSULTADA

Fonte: A autora (2015).

TABELA 4.3 – VARIÁVEIS E NÍVEIS PARA OS TESTES PRELIMINARES DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Variáveis	рН	Concentração e catalisador (g/L)	Concentração de H ₂ O ₂ (g/L)
	3,0	0,10	0,5
Níveis	5,0	1,05	2,0
	7,0	2,00	3,5
	-	(004F)	

Fonte: A autora (2015).

Da tabela 4.4 foram realizados apenas seis experimentos: D7, D8, D10, D12, D19 e D26. Não houve decomposição do peróxido de hidrogênio em nenhum dos experimentos. Os primeiros experimentos D7, D10 e D19 foram acompanhados por 120min, 180min e 240min. Como a decomposição foi aquém da esperada, os experimentos D8, D12 e D 26 foram acompanhados por 240min, 300min e 360min.

Número	Ordem	Nível do	Nível da	Nível da	Relação
	de	рН	Concentração	Concentração	Fe/ H ₂ O ₂
	realização		de Catalisador	de H ₂ O ₂ (g/L)	teórica
			(g/L)		
D1		-1	-1	-1	
D2		-1	-1	0	
D3		-1	-1	1	
D4		-1	0	-1	
D5		-1	0	0	
D6		-1	0	1	
D7	2	-1	1	-1	2,41
D8	5	-1	1	0	0,64
D9		-1	1	1	
D10	3	0	-1	-1	0,12
D11		0	-1	0	
D12	4	0	-1	1	0,02
D13		0	0	-1	
D14		0	0	0	
D15		0	0	1	
D16		0	1	-1	
D17		0	1	0	
D18		0	1	1	
D19	1	1	-1	-1	0,12
D20		1	-1	0	
D21		1	-1	1	
D22		1	0	-1	
D23		1	0	0	
D24		1	0	1	
D25		1	1	-1	
D26	6	1	1	0	0,64
D27		1	1	1	
D28		0	0	0	
D29		0	0	0	

TABELA 4.4 – EXPERIMENTOS PARA OS TESTES PRELIMINARES DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

- Valor calculado com base na massa relativa teórica de ferro presente na maghemita (γ-Fe₂O₃). Fonte: A autora (2015).

4.3.2.2 Delineamento de experimentos: Verificação da Atividade Catalítica do óxido de ferro

Nesta etapa, o objetivo foi aumentar a relação Fe/H₂O₂ para possibilitar o aumento da degradação de H₂O₂.

Nesta nova série de experimentos, fixou-se o valor do pH e um delineamento com duas variáveis e três níveis foi proposto. O pH foi fixado em 3,0 (BACH *et al.*,

2010; KARTHIKEYAN *et al.*, 2013) e a concentração de catalisador e concentração de peróxido variaram em 3 (três) níveis (Tabela 4.5).

Para análise estatística foi utilizado o planejamento de experimentos fatorial. Para este modelo, o número de experimentos é calculado pela Equação (4.4).

$$N_T = F^n$$

(4.4)

em que N_T é o número de experimentos, F é o número de níveis e n o número de varáveis.

TABELA 4.5 – VARIÁVEIS E NÍVEIS PARA VERIFICAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO ÓXIDO DE FERRO SINTETIZADO.

Variáveis	Concentração do catalisador (g/L)	Concentração de H ₂ O ₂ (g/L)
	0,0	0,02
Níveis	1,0	0,06
	2,0	0,10

Fonte: A autora (2015).

TABELA 4.6 – EXPERIMENTOS PARA VERIFICAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO ÓXIDO) DE
FERRO SINTETIZADO	

Número do Experimento	Ordem de realização	Nível da Concentração de Catalisador (g/L))	Nível da Concentra- ção de H ₂ O ₂ (g/L)	Relação Fe/ H₂O₂ teórica [*]
A1	5	-1	-1	0,00
A2	3	-1	0	0,00
A3	11	-1	1	0,00
A4	8	0	-1	34,98
A5	1	0	0	11,66
A6	6	0	1	6,99
A7	9	1	-1	69,94
A8	4	1	0	23,32
A9	10	1	1	13,99
A10	7	0	0	11,66
A11	2	0	0	11,66

Valor calculado com base na massa relativa teórica de ferro presente na maghemita (γ-Fe₂O₃).
 Fonte: A autora (2015).

Utilizando as condições apresentadas na Tabela 4.5 foram delineados nove experimentos (3²) e, para confirmação dos dados obtidos, foram realizadas duas repetições do ponto central (A10 e A11), conforme condições apresentadas na Tabela 4.6.

Os experimentos foram acompanhados até 240min e a concentração de peróxido de hidrogênio, para determinação da porcentagem de decomposição, foi obtida pelo método colorimétrico.

4.4 Modelo estatístico

O planejamento de experimentos foi utilizado para verificar qual condição experimental traz a melhor decomposição do peróxido de hidrogênio. Para o tratamento estatístico dos resultados e obtenção da condição ótima, a melhor técnica a ser utilizada é a da superfície de resposta (RSM) baseada na modelagem dos mínimos quadrados. Esta técnica permite que seja verificada a melhor condição para o experimento estudado ou o caminho a ser tomado caso não se encontre o ponto de inflexão da curva.

Para evitar a distorção estatística, os experimentos foram realizados em ordem aleatória (segunda coluna da Tabela 4.6). A aleatorização ajuda a impedir que fatores indesejáveis afetem os efeitos que interessam ao estudo.

Os dados obtidos nos experimentos A1 a A11 foram analisados com o *software* estatístico ProgramaR. Foi verificado que o método que mais se adequava era o quadrático (Tabela 5.3) e segue uma correlação do tipo apresentado pela Equação 4.5 (BARROS NETO *et al.*, 2010).

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2$$
(4.5)

4.5 Modelo Cinético

Para verificar a ordem da reação utilizou-se o método das Velocidades Iniciais. Este método é utilizado para casos de reações reversíveis (FOGLER, 2004). Assim, assumiu-se que a cinética da reação é do tipo mostrado na Equação 4.6.

$$-r_{H_2O_2} = kC^{\alpha}_{H_2O_2,0} \tag{4.6}$$

em que *k* é a taxa e α é a ordem da reação.

Para descrever a cinética da reação catalítica, foi utilizado o modelo de Langmuir-Hinshelwood como descrito por Chou & Huang (1999), Dantas *et al.*

(2005) e Lin & Gurol (1998). Neste modelo, a reação – representada pela Equação 4.7 – pode seguir dois mecanismos: o de sítio simples ou sítio duplo. Os mecanismos propostos são apresentados nas Equações 4.8 a 4.10 e Equações 4.11 a 4.14, respectivamente.

$$H_2 O_2 \leftrightarrow OH^- + OH^{\bullet} \tag{4.7}$$

$$H_2O_2 + S \leftrightarrow H_2O_2 \cdot S \tag{4.8}$$

$$H_2 O_2 \cdot S \leftrightarrow OH^- \cdot S + OH^{\bullet} \tag{4.9}$$

$$OH^- \cdot S \leftrightarrow OH^- + S \tag{4.10}$$

$$H_2O_2 + S \leftrightarrow H_2O_2 \cdot S \tag{4.11}$$

$$H_2 O_2 \cdot S \leftrightarrow OH^- \cdot S + OH^\bullet \cdot S$$

$$OH^- \cdot S \leftrightarrow OH^- + S$$

$$(4.12)$$

$$(4.13)$$

$$OH^{\bullet} \cdot S \leftrightarrow OH^{\bullet-} + S \tag{4.14}$$

Caso a adsorção da molécula de peróxido seja a etapa limitante, a equação que irá definir o modelo cinético é apresentada na Equação 4.16.

$$-r = kC_{H_2O_2} (4.16)$$

Caso a etapa limitante seja a reação superficial, o modelo proposto é descrito como mostra a Equação 4.17.

$$-r = \frac{k'KC_{H_2O_2}}{1+KC_{H_2O_2}} \tag{4.17}$$

em que k' e K são as constantes cinéticas e de equilíbrio aparentes, respectivamente.

Linearizando a equação, as constantes cinética e de equilíbrio aparentes podem ser obtidas pelos coeficientes linear e angular da reta formada pelo inverso da velocidade versus o inverso da concentração (Equação 4.18).

$$\frac{1}{-r} = \frac{1}{k'\kappa} \frac{1}{C_{H_2O_2}} + \frac{1}{k'}$$
(4.18)

Se a etapa limitante for a desorção do OH⁻, no caso de único sítio, ou de OH⁻ ou OH[•], no caso de sítio duplo, o modelo será descrito pelas Equações 4.19 e 4.20, respectivamente.

$$-r = \frac{k'}{1 + KC_{H_2O_2}} \tag{4.19}$$

$$-r = k' C_{H_2 O_2}^0 \tag{4.20}$$

Caso a Equação 4.19 seja linearizada pode-se obter as duas constantes aparentes pelos coeficientes angular e linear da reta (Equação 4.21)

$$\frac{1}{-r} = \frac{1}{k'} + \frac{K}{k'} C_{H_2 O_2} \tag{4.21}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ADEQUAÇÃO DO SISTEMA DE VEDAÇÃO DO REATOR

Todos os testes foram realizados empregando-se o reator descrito na subseção 4.2.1 para a síntese de partículas experimentalmente descrita na subseção 4.2.2.

A primeira vedação testada foi o papelão hidráulico. Devido à temperatura e ao tempo de reação, o material perdeu suas características e não garantiu a vedação.

Então, foi testada a vedação de papel de amianto. Neste caso, o material não sofreu mudanças estruturais durante o tempo da reação, mas, ainda assim, não garantiu a vedação já que houve perda do líquido de reação.

Como as vedações anteriores não garantiram que o sistema permanecesse fechado, testou-se uma vedação de viton®. O material não suportou a temperatura e não manteve a vedação do sistema.

Nestes testes iniciais foram obtidas partículas de óxido de ferro aderidas às paredes do reator. Estas partículas foram retiradas adicionando-se água destilada e friccionando as paredes delicadamente com bastão de vidro.

Optou-se, então, por uma vedação que pudesse expandir-se mais que o corpo do reator. Para isso foi escolhido o latão, que apresenta um coeficiente de expansão maior que o aço inoxidável. Ainda para garantir a vedação e evitar a contaminação do material no interior do reator, revestiu-se o anel com fita de politetrafluoretileno (PTFE), como é mostrado na Figura 5.1. Como a anel de latão-PTFE possibilitou uma vedação adequada, este foi o material utilizado para a síntese das partículas de óxido de ferro. Com a utilização desta vedação foram obtidas partículas do óxido de ferro ainda em suspensão.

A Figura 5.2 apresenta as partículas de hematita, após secagem, obtidas após o primeiro teste de vedação latão-PTFE.



FIGURA 5.1 – IMAGEM DO REATOR E DO SISTEMA DE VEDAÇÃO LATÃO-PTFE

Fonte: A autora (2015).

FIGURA 5.2 – PARTÍCULAS DE HEMATITA OBTIDAS APÓS O TESTE DE VEDAÇÃO COM LATÃO-PTFE



Fonte: A autora (2015).

5.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS

Os sólidos obtidos através das bateladas F1 e F2 foram destinados à caracterização.

Para as bateladas S1, S2 e S3 teoricamente deveriam ser obtidas 0,1657 g de óxido de ferro, considerando-se a Equação 4.1. As partículas dessas três bateladas, misturadas, foram submetidas às fases de redução e oxidação e foram obtidos 0,5642 g de óxido ao final do processo. Neste caso, o percentual produzido em relação ao valor teórico foi 109,9%, calculado de acordo com a Equação 5.1. Uma possível explicação para esse resultado é a presença de partículas ainda no interior do reator após os testes realizados na adequação do sistema de vedação.

% sobre o teórico =
$$\frac{massa \ obtida}{massa \ teórica \ (estequiometria)} x100$$
 (5.1)

As bateladas S4 a S11 foram realizadas com 60 mL, conforme apresentado na Tabela 4.1. Na Tabela 5.1 estão os resultados de massa e a percentagem de produção de cada batelada.

Batelada	Massa Teórica (g)	Massa da Amostra (g)	Rendimento (%)
S4		0,1984	99,78
S5		0,2055	103,35
S6	0,19884	0,2076	104,41
S7		0,1849	92,99
S8		0,1849	92,99
S9		0,2360	118,66
S10		0,2360	118,66
S11		0,2552	128,34
Média		0,2136	107,31

TABELA 5.1 – QUANTIDADE DE ÓXIDO OBTIDO NAS BATELADAS UTILIZADAS NOS EXPERIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Fonte: A autora (2015).

Comparado à quantidade relatada por Jia *et al.* (2008), que obtiveram um rendimento médio em torno de 117%, verifica-se que os valores obtidos estão dentro do esperado, utilizando este método.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO SINTETIZADAS

A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio líquido sobre o óxido de ferro sintetizado é mostrada na Figura 5.3. Segundo a IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* – a isoterma obtida classifica-se em tipo II.

Esta isoterma, sem histerese, é típica de sólidos macroporosos (LEOFANTI, 1998) ou nãoporosos (GREGG & SING, 1982). Cornell & Schwertmann (2003) citam que a maghemita obtida a partir da magnetita é considerada não porosa. Em isotermas do tipo II, permite-se ao adsorvente a capacidade de avançar de uma forma contínua de uma adsorção monocamada para multicamada. Sendo assim, o modelo termodinâmico BET é facilmente ajustável (DO, 1998).



FIGURA 5.3 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO (I) E DESORÇÃO (I) PARA N2 A 77,3 K

Fonte: A autora (2015).

A caracterização textural das partículas de óxido de ferro sintetizadas determinou que a área superficial BET foi de 20,23 m².g⁻¹. Segundo Cornell e Schwertmann (2003), a área superficial da maghemita varia entre 8 a 130 m².g⁻¹, dependendo do método de síntese. Os autores citam ainda que, quando se obtém a maghemita a partir da oxidação da magnetita, a área pode variar entre 5,8 e 98 m².g⁻¹. Sendo assim, o valor obtido neste trabalho está de acordo. O diâmetro médio dos poros – 24,9 nm – caracteriza as partículas como mesoporosas. O diâmetro das partículas variou entre 1,764 nm e 119,540 nm (Figura 5.4).

As amostras provenientes da mistura da primeira e segunda bateladas, F1 e F2, foram submetidas à análise de XPS. A análise elementar desta amostra, obtida pelas medidas das áreas dos picos no espectro de alta resolução, forneceu uma concentração de Ferro de 18,861% e de Oxigênio de 81,139%.

Os espectros de alta resolução com os picos dos elementos ferro e oxigênio são mostrados nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente.



Fonte: A autora (2015).

Observa-se que para o elemento Ferro foi encontrado um pico – representado pela letra "A" na Figura 5.5 – com o máximo da energia de ligação em 711,36 eV. Segundo Tan *et al.* (1990), o pico em 711,4 eV corresponde ao FeOOH. Já Brainard & Wheeler (1978) afirmam que este valor é típico de Fe₂O₃. No estudo apresentado por McIntyre & Zetarunk (1977), os valores para os óxidos FeOOH, α -Fe₂O₃ e γ -Fe₂O₃ são bastante próximos. Como foram observadas características magnéticas do material sintetizado, que sujeito à análise, acredita-se que de fato o material analisado contém γ -Fe₂O₃.

No espectro de alta resolução do elemento oxigênio, observa-se a presença de dois picos (Figura 5.6). No caso deste elemento, as energias de ligação máximas encontradas foram 531,16 eV – pico A – e 528,22 eV – pico B. Haber *et al.* (1976) apresentam valores de energia de ligação do oxigênio em óxidos de: 531,5 eV para o Fe(OH)₃, 531,8 eV para o FeOOH e 532,1 eV para o Fe₂O₃.

Uma das explicações para a existência de dois picos do oxigênio poderia ser a presença de moléculas de água no material, o que justificaria a proporção entre os elementos Fe e O. No entanto, esta hipótese não pode ser comprovada, pois os valores máximos de energia de ligação para o oxigênio da molécula de água aparecem entre 532,80 eV e 538,00 eV (NIST, 2014), os quais são valores maiores que o maior valor apresentado de 528,22 eV pelo espectro em questão.



FIGURA 5.5 – DETALHE DO ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO COM O PICO OBTIDO PARA O ELEMENTO FERRO

Fonte: A autora (2015).

É possível que o material analisado seja uma mistura de óxidos de ferro, incluindo os óxidos provenientes das etapas intermediárias de síntese.

FIGURA 5.6 – DETALHE DO ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO COM O PICO OBTIDO PARA O ELEMENTO OXIGÊNIO



Fonte: A autora (2015).

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que as partículas sintetizadas têm formato similar ao apresentado por Jia *et al.* (2008). Na Figura 5.7 é mostrada uma imagem de comparação entre as partículas.

FIGURA 5.7 – COMPARATIVO DO FORMATO DAS PARTÍCULAS OBTIDAS (a) NESTE TRABALHO (aumento de 100.000 vezes, 20 kV) E (b) APRESENTADAS NA LITERATURA (160 kV) (JIA *et al.,* 2008)



Fonte: A autora (2015).

O que se percebe na Figura 5.7(a) é que as partículas estão aglomeradas, enquanto que na Figura 5.7(b), aparentemente, apresentam-se partículas mais soltas. Observa-se também que as partículas obtidas têm dimensões maiores que as obtidas por Jia *et al.* (2008). Os autores relatam uma faixa de 150 a 170 nm de diâmetro externo e 80 a 120 nm de altura. As partículas medidas apresentaram dimensões entre 180 e 265 nm para o diâmetro externo e 141 e 174 nm para a altura, como pode ser observado nas Figuras 5.8 e 5.9, respectivamente.



FIGURA 5.8 - MEDIDAS DO DIÂMETRO EXTERNO DAS PARTÍCULAS - Aumento 30.000 vezes

Fonte: A autora (2015).

Ainda, pela microscopia eletrônica, pode-se observar a diferença entre as partículas geradas em um sistema fechado e em um sistema aberto, aquele no qual não se obteve vedação adequada (Figura 5.10). No sistema aberto não ocorre a formação do anel. Conclui-se, assim, que o sistema deve ser fechado para a obtenção de anéis.





Fonte: A autora (2015).

FIGURA 5.10 – COMPARATIVO DO FORMATO DAS PARTÍCULAS OBTIDAS EM SISTEMA (a) FECHADO e (b) ABERTO



Fonte: A autora (2015).

5.4 DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO SOBRE O CATALISADOR

5.4.1 Testes Preliminares da Atividade catalítica do óxido de ferro

As Figuras 5.11 e 5.12 mostram a porcentagem de decomposição de peróxido de hidrogênio em função do tempo para os experimentos D7, D10 e D19 e D8, D12 e D22, respectivamente.

Na Figura 5.11, ao compararmos os experimentos D10 e D19 – mesma relação Fe/H₂O₂ – nota-se que, com o aumento do pH, existe uma tendência na diminuição da velocidade de decomposição. Também podemos notar fortemente que, com a diminuição do pH para 3,0 e aumento da relação Fe/H₂O₂ (experimento D7), a cinética de decomposição é bastante aumentada. Estas observações corroboram o que é apresentado na literatura: abaixamento de pH e aumento da relação Fe/H₂O₂ propiciam a decomposição do peróxido de hidrogênio (BACH *et al.*, 2010; WENG *et al.*, 2013).

FIGURA 5.11 – PORCENTAGEM DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS EXPERIMENTOS D7 (pH = 3,0; $C_{cat} = 1,05 \text{ g.L}^{-1}$; $C_{per} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$), D10 (pH = 5,0; $C_{cat} = 0,10 \text{ g.L}^{-1}$; $C_{per} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$) E D19 (pH = 7,0; $C_{cat} = 0,10 \text{ g.L}^{-1}$; $C_{per} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$)



Fonte: A autora (2015).

Na Figura 5.12 é possível observar que, nas condições dos experimentos D8, D12 e D26, não houve decomposição de peróxido de hidrogênio. Os

experimentos D8 e D12, assim como os experimentos D7 e D19, foram realizados a pH 3,0 e pH 5,0. No entanto, em relações Fe/H₂O₂ bastante menores para os experimentos D8 e D12 (ver tabela 4.3). Nesta situação, pode-se supor que a alta concentração de peróxido de hidrogênio não tenha encontrado sítios de Ferro disponíveis em quantidade suficiente e, sendo assim, o peróxido de hidrogênio atuou como um sequestrador de radicais hidroxil (DANTAS *et al.*, 2006).

Para todos os experimentos, a concentração de ferro na fase líquida foi medida durante as reações e os resultados mostraram que quantidades negligenciáveis de óxidos de ferro foram lixiviados para a fase líquida (somente menos de 0,3% a pH 3,0). Ou seja, nenhuma contribuição do íon ferro em fase homogênea para a degradação do peróxido de hidrogênio pode ser esperada.

FIGURA 5.12 – PORCENTAGEM DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS EXPERIMENTOS D8 (pH = 3,0; $C_{cat} = 0,10 \text{ g.L}^{-1}$; $C_{per} = 2,0 \text{ g.L}^{-1}$), D12 (pH = 5,0; $C_{cat} = 0,10 \text{ g.L}^{-1}$; $C_{per} = 3,5 \text{ g.L}^{-1}$) E D26 (pH = 7,0; $C_{cat} = 1,05 \text{ g.L}^{-1}$; $C_{per} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$)



Fonte: A autora (2015).

5.4.2 Verificação da Atividade Catalítica do Catalisador

A Tabela 5.2 apresenta os resultados do delineamento de experimentos apresentado na Tabela 4.6. Pode-se observar que os resultados dos pontos centrais estão bem próximos e que, na ausência do catalisador de ferro, a velocidade de decomposição de peróxido de hidrogênio em dois dos três experimentos é baixa ou desprezível. A concentração de ferro na fase líquida foi medida e os resultados mostraram que menos de 1,0% do ferro foi lixiviado.

A Figura 5.13 traz a porcentagem de decomposição de peróxido de hidrogênio em função de sua concentração e diferentes massas de catalisador. Os resultados mostram que há uma tendência à diminuição da decomposição com a diminuição da relação $\frac{Fe}{H_2Q_2}$.

Esta observação é comprovada pelo modelo estatístico de superfície de resposta apresentado na Tabela 5.3 e na Figura 5.14.

Número do experimento	Relação Fe/H ₂ O ₂ *	% Decomposição de H ₂ O ₂
A1	0,00	3,7
A2	0,00	10,7
A3	0,00	0,0
A4	34,97	21,4
A5	11,66	14,7
A6	6,99	2,4
A7	69,94	28,6
A8	23,31	8,0
A9	13,99	0,8
A10	11,66	14,3
A11	11,66	14,7

TABELA 5.2 – DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA OS TESTES DE VERIFICAÇÃO DE ATIVIDADE CATALÍTICA

* - valor calculado com a massa relativa teórica de ferro presente na maghemita (γ-Fe₂O₃). Fonte: A autora (2015). FIGURA 5.13 – PERCENTAGEM DE DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA 1 (UM) G DE CATALISADOR – EXPERIMENTOS A4, A5 E A6 – E 2 (DOIS) G DE CATALISADOR – EXPERIMENTOS – A7, A8 E A9





5.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

A Tabela 5.3 e a Figura 5.14 mostram os resultados obtidos com o modelo apresentado no Item 4.3.2 aplicado aos dados da Tabela 5.2.

Os dados da coluna de probabilidade constantes na Tabela 5.3 mostram que a variação da concentração de peróxido de hidrogênio é significativa a 5% (0,014370), mas a variação da concentração do catalisador é maior que 10% (0,153793). Apesar da baixa significância relativa à concentração do catalisador, a interação entre as duas variáveis apresenta significância abaixo de 10% (0,084853), o que representa que há interação entre as duas variáveis. Outro dado que comprova a validade dos dados é o valor de R² que é 0,8124. A Figura 5.14 mostra a superfície de resposta e as curvas de nível geradas pelo modelo.

A superfície de resposta apresentada na Figura 5.14 (a) e a curva de nível apresentada na Figura 5.14 (b) foram geradas, empregando-se o modelo matemático apresentado na Equação 5.2.

$$\hat{y} = 0,115975 + 0,038414x_1 - 0,084029x_2 - 0,028197x_1^2 - 0,002193x_2^2 - 0,060051x_1x_2$$

em que x₁ é a concentração do catalisador e x₂ é a concentração do peróxido.

Estimativa de Segunda Ordem	Erro	Valor t	Probabilidade (> t)
Intercessão	0.0287321	4.0364	0,009958 **
x_1 - Concentração do catalisador	0.0228657	1.6800	0,153793
x ₂ - Concentração do peróxido	-0.0228657	-3.6749	0,014370 *
<i>x</i> ₁ : <i>x</i> ₂	0.0280046	-2.1443	0,084853 •
x_1^2	0.0351895	-0.8013	0,459327
x ₂ ²	0.0351895	-0.0623	0,952729

Códigos de Significância: 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '•' 0.1

Fonte: A autora (2015).

FIGURA 5.14 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DO MODELO OBTIDA POR REGRESSÃO **MULTILINEAR**



Fonte: A autora (2015).

O modelo matemático apresentado na Equação 5.2 é característico de uma superfície com geometria de sela. A inspeção visual da Figura 5.14 também corrobora a análise matemática quanto ao formato. Observa-se, pela inspeção direta da Figura 5.14, que o ponto de máximo, no domínio das variáveis experimentadas, ocorre para a condição de máxima concentração de catalisador, correspondente a 2,0 g.L⁻¹, e mínima concentração de peróxido, que corresponde a 0,02 g.L⁻¹. O valor de decomposição prevista pelo modelo neste ponto é de 26,8%, cujo valor apresenta um desvio de -6,7% em relação ao verificado experimentalmente que foi de 28,6%.



FIGURA 5.15 – CURVAS DE NÍVEL DO MODELO OBTIDAS POR REGRESSÃO MULTILINEAR

No entanto, uma decomposição de aproximadamente 30% do peróxido, para uma relação $\frac{Fe}{H_2O_2}$ de aproximadamente 70, pode ser considerada baixa. A literatura apresenta valores maiores de decomposição utilizando maghemita e relações $\frac{Fe}{H_2O_2}$ menores (CUI *et al., 2013;* FERROUDJ *et al.,2013;* SHAHWAH *et al., 2011*). A baixa decomposição encontrada neste trabalho pode ser devido à partícula ser formada por íons férrico, quando são os íons ferrosos que catalisam a formação do radical hidroxil. Uma outra possibilidade é a necessidade de ativação por radiação, uma vez que a maghemita é um semicondutor.

5.6 MODELO CINÉTICO

Para determinação do modelo cinético utilizou-se o método das Velocidades Iniciais. Para os dados obtidos com concentração de catalisador igual a 2 g.L⁻¹, calculou-se a velocidade instantânea. A Figura 5.16 apresenta a velocidade da reação em função da concentração inicial do peróxido.

FIGURA 5.16 – CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO INICIAL EM FUNÇÃO DA TAXA DE REAÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR DE 2 g.L⁻¹



Fonte: A autora (2015).

A partir dos coeficientes da equação da reta obtidos na Figura 5.16, a taxa da reação pode ser expressa pela Equação 5.5, correspondente à cinética de primeira ordemmostrada na Equação 5.6.

$$-r_{H_2O_2} = kC_{H_2O_2} + \theta \tag{5.5}$$

$$-r_{H_2O_2} = -3.65x10^{-4}C_{H_2O_2} + 9.021x10^{-5}$$
(5.6)

Para a concentração de 2 g.L⁻¹ de catalisador concluiu-se que o fator limitante é a adsorção dos reagentes, pois a regressão (–r) *versus* $C_{H_2O_2}$ apresenta o coeficiente de correlação R², maior que a regressão do recíproco da taxa de reação

versus o recíproco da concentração de peróxido, que apresenta um R² ajustado igual a 0,10298 (Figura 5.17).

FIGURA 5.17 – RECÍPROCO DA VELOCIDADE INICIAL DE DECOMPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DO RECÍPROCO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE PERÓXIDO PARA A CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR DE 2 g.L⁻¹



Fonte: A autora (2015).

6 CONCLUSÕES

O reator projetado para suportar temperaturas acima de 250 °C e pressão na presença de vapor superaquecido a temperatura entre 220 e 250 °C mostrou-se eficiente para a síntese de óxido de ferro que, com o tratamento posterior segundo rota apresentada neste trabalho, confirmou a presença de maghemita com alto rendimento.

A caracterização das partículas mostrou que eram compostas na grande maioria por óxido de ferro em forma de anéis e com dimensões em torno de 200 nm. A área superficial obtida estava de acordo com o verificado na literatura quando da obtenção de maghemita a partir da oxidação da magnetita. Pelo diâmetro médio de poros encontrado, 25,0 nm, conclui-se que as partículas possuem mesoporos ($2 < \phi < 50$ nm).

Utilizando as partículas sintetizadas como catalisador foi possível a decomposição de aproximadamente 30% de peróxido de hidrogênio com uma relação $\frac{Fe}{H_2O_2}$ de aproximadamente 70 e pH próximo de 3, em um tempo de 240min.

Considerando que o óxido de ferro tem características de um semicondutor é possível que possa ser fotoativado, melhorando assim a taxa de decomposição.

O planejamento de experimentos realizado e seu respectivo tratamento estatístico comprovou que a máxima decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre, no domínio das variáveis experimentadas, para a condição de máxima concentração de catalisador, 2,0 g.L⁻¹, e mínima concentração de peróxido, 0,02 g.L⁻¹, com um desvio de -6,7% relativo à decomposição verificada experimentalmente.

Para uma concentração de catalisador de 2 g.L⁻¹, foi verificado que a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio foi bem representado pelo modelo Langmuir-Hinshelwood, revelando adicionalmente que a etapa limitante dá-se pela adsorção do peróxido nas partículas, em função do bom ajuste verificado

A recuperação das partículas obtidas com esta metodologia, após o tratamento, é bastante facilitada com a utilização de ímãs, tornando simples a sua precipitação e posterior separação.

7 REFERÊNCIAS

ABBAS, M.; RAOB, B. P.; ISLAM, N.; NAGAC, S.M.; TAKAHASHIA, M.; KIMA, C. Highly Stable-Silica Encapsulating Magnetite Nanoparticles (Fe₃O₄/SiO₂) Synthesized using Single Surfactantless-Polyol Process. **Ceramics International**. Elsevier: USA, 2014, v. 40, p. 1379-1385.

ABBAS, M.; RAOB, B. P.; NAGAC, S. M.; TAKAHASHIA, M.; KIMA, C. Synthesis of High Magnetization Hydrophilic Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles in Single Reaction Surfactantless Polyol Process. **Ceramics International**. Elsevier: USA, 2013, v. 39, p. 7605-7611.

AMARA, D.; FEINER, I.; NOWIK, I.; MARGEL, S. Synthesis and Characterization of Fe and Fe₃O₄ Nanoparticles by Thermal Decomposition of Triiron Dodecarbonyl. **Colloids ans Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects. Elsevier: USA, 2009, v. 339, p. 106-110.

ANDREOZZI, R.; CANTERINO, M.; CAPRIO, V.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R. Use of na Amorphous Iron Oxide Hydrated as Catalyst for Hidrogen Peroxide Oxidation of Ferulic Acid in Water. **Journal of Hazardous Materials**, 2008, v. 152, p. 870-875.

APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **American Public Health Association**, Washington DC, 19th edition, 1995.

ARNDT, D.; ZIELASEK, V.; DREHER, W.; BÄUMER, M. Ethylene Diamine-assisted Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles In High-boiling Polyolys. **Journal of Colloid and Interface Science**. Elsevier: USA, 2014, v. 417, p. 188-198.

ASCHAUER,U; HOCKRIDGE, J. G.; JONES, F.; LOAN, M.; PARKINSON, G. M.; RICHMOND, W. R. Morphology Control in the Synthesis of Iron Oxide and Oxyhydroxide Nanoparticles. **IEEE**, 2006.

ATARASHI, T.; KIM, Y. S.; FUJITA, T.; NAKATSUKA, K. Synthesis of Ethylene-Glycol-based Magnetic Fluid using Silica-coated Iron Particle. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. Elsevier: USA, 1999, v. 201, p. 7-10.

AYDIN, C.; EL-SADEK, M. S. A.; ZHENG, K.; YAHIA, I. S.; YAKUPHANOGLU, F. Synthesis, Diffused Reflectance and Electrical Properties of Nanocrystalline Fe-Doped ZnO via Sol-Gel Calcination Technique. **Optics and Laser Technology**, Elsevier: USA, 2013, v. 48, p. 447-452.

BABUPONNUSAMI, A; MUTHUKUMMAR, K. Removal of Phenol by Heterogeneous Photo Electro Fenton-like Process using Nano-Zero Valent Iron. **Separation and Purification Technology**. Elsevier: USA, 2012, v. 98, p. 130-135. BABUPONNUSAMI, A; MUTHUKUMMAR, K. Treatment of Phenol-Containing Wastewater by Photoelectro-Fenton Method using Supported Nanoscale Zer-Valent Iron. **Environ Sci Pollut Res**, 2013, v. 20, p. 1596-1605.

BACH, A.; SHEMER, H.; SEMIAT, R. Kinetics of Phenol Mineralization by Fenton-Like Oxidation. **Desalination**, Elsevier: USA, 2010, v. 264, p. 188-192.

BAE, S.; KIM, D.; LEE, W. Degradation of Diclofenac by Pirite Catalyzed Fenton Oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**. Elsevier: USA, 2013, v. 134-134, p. 93-102.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Bookmann, 2010, p. 265-298.

BASAK, S.; CHEN, D. BISWAS, P. Electrospray of ionic precursor solutions to synthesize iron oxide nanoparticles: Modified scaling law. **Chemical Engineering Science**. Elsevier: USA, 2007, v. 62, p. 1263-1268.

BASTAMI, T. R.; ENTEZARI, M. H. High Stable Suspension of Magnetite Nanoparticles in Ethanol by using Sono-synthesized Nanomagnetite in Polyol Medium. **Materials Research Bulletin**. Elsevier: USA, 2013, v.48, p. 3149-3156.

BEHDADFAR, B.; KERMANPUR, A, SADEGHI-ALIABADI, H.; MORALES, M. P.; MOZAFFARI, M. Synthesis of High Intrinsic Loss Power Aqueous Ferrofluids of Iron Oxide Nanoparticles by Citric Acid-Assisted Hydrothermal-Reduction Route. **Journal** of Solid State Chemistry. Elsevier: USA, 2012, v. 187, p. 20-26.

BENJAMIN, M. M.; SLETTEN, R. S.; BAILEY, R. P.; BENNETT, T. Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. **Water Research**. Elsevier: USA, 1996, v.30, p. 2609-2620.

BRAINARD, W. A.; WHEELER, D. R. An XPS Study of the Adherence of Refractory Carbide, Silicide, and Boride rf-Sputtered Wear-Resistant Coatings. **Journal of Vacuum Science Technology**. USA, 1978, v. 15, p.1800-1805.

BUMAJDAD, A.; EASTOE, J; ZAKI, M. I.; HEENAN, R.K.; PASUPULETY, L. Generation of Metal Oxide Nanoparticles in optimised microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier: USA, 2007, v. 312, p. 68-75.

CAI, H.; AN, X.; CUI, J.; LI, J.; WEN, S.; LI, K.; SHEN, M.; ZHENG, L.; ZHANG, G.; SHI, X. Facile Hydrothermal Synthesis and Surface Functionalization of Polyethyleneimine-Coated Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. **Applied Materials & Interfaces**. American Chemical Society: USA, 2013, v. 5, p. 1722-1731.

CHEN, D.; LI, L.; WANG, J. One-Step Synthesis of Zinc Ferrite Nanoparticles by Ultrasonic Wave-Assisted Ball Milling Technology. **Ceramics International**, 2013, v. 39, p. 4669-4672.

CHENG, F. Y.; SU C. H.; YANG, Y. S.; YEH, C. S.; TSAI, C. Y.; WU, C. L.; WU M. T.; SHIEH, D-B. Characterization of aqueous dispersions of Fe₃O₄nanoparticles and their biomedical applications. **Biomaterials**. Elsevier: USA, 2005, v. 26, p. 729-738.

CHIOU, J.; LAI, B.; HSU, K.; CHEN, D. One-Pot Green Synthesis of Silver/Iron Oxide Composite Nanoparticles for 4-Nitrophenol Reduction. **Journal of Hazardous Material**, Elsevier: USA, 2013, v. 248-249, p. 394-400.

CHOU, S.; HUANG, C. Application of a Supported Iron Oxyhydroxide Catalyst in Oxidation of Benzoic Acid by Hydrogen Peroxide. **Chemosfere**. Elsevier: USA, 1999, v. 38, p. 2719-2731.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides**. 3. ed. Weinheim: WILEY-VCH GmbH & Co., 2003.

CUI, Z.; CHEN, Z.; CAO, C.; JIANG, L.; SONG, W. A Yolk-Shell Structured $Fe_2O_3@Mesoporous SiO_2$ Nanoreactor for Enhanced Activity as a Fenton Catalyst in Total Oxidation of Dyes. **Chem. Communication**, UK, 2013, v. 49, p. 2332-2334.

DANTAS, T. L. P. Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DANTAS, T. L. P.; MENDONÇA, V. P.; JOSÉ, H. J.; RODRIGUES, A.E.; MOREIRA, R. F. P. M. Treatment of Textile Wastewater by Heterogeneous Fenton Process using a New Composite Fe₂O₃/Carbon. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier: USA, 2006, v. 118, p. 77-82.

DESHPANDE, K.; NERSESYAN, M.; MUKASYAN, A.; VARNA, A. Novel Ferrimagnetic iron oxide nanopowers. **Industrial and Engineering Chemical Research**, 2006, v. 44, p. 6196-6199.

DO, D. D. **Adsorption Analysis**: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, v. 2, London, 1998.

FERROUDJ, N.; NZIMOTO, J.; DAVIDSON, A; TALBOT, D. BRIOT, E; DUPUIS, V.; BÉE, A.; MEDJRAM, M. S.; ABRAMSON, S. Maghemite Nanoparticles and Maghemite/Silica Nanocomposite Microspheres as Megnetic Fenton Catalysts for the Removal of Water Polutants. **Applied Catalysis B: Environmental**. Elsevier: USA, 2013, v. 136-137, p. 9-18.

FLORES, R. G. **Catalisadores e adsorventes produzidos a partir de drenagem ácida de minas de carvão e aplicação ao tratamento de efluentes líquidos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed.USA: Prentice Hall Professional Technical Reference, 2004, p. 277-279.

GAN, Z.; ZHAO, A. Facile Synthesis of Porous Magnetite Microspheres and Solvent-Induced Phase Transition. **Superlattices and Microstructures**. Elsevier: USA, 2013, v. 60, p. 231-239.

GE, S.; SHI, X.; SUN, K.; LI, C.; UHER, C.; BAKER, JR., J. R.; HOLL, M. . B.; ORR, B. G. Facile Hydrothermal Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Tunable Magnetic Properties. **Journal of Physics and Chemistry C**. American Chemical Society: USA, 2009, v. 113, p. 13593-13599.

GIRI, S.; SAMANTA, S.; MAJI, S.; GANGULI, S.; BHAUMI, A. Magnetic properties of a-Fe2O3 nanoparticle synthesized by a new hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. Elsevier: USA, 2005, v. 285, p. 296-302.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption, surface area and Porosity, 2nd ed., London, Academic Press, 1982.

GUI, M.; SMULEAC, V.; ORMSBEE, L. E.; SEDLAK, D. B. Iron Oxide Synthesis in Aqueous and Membrane Systems for Oxidative Degradation of Trichloroethylene from Water. **Journal of Nanoparticle Research**, Springer International, 2012, v. 14, p. 861.

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. Elsevier: USA, 2008, v. 347, p. 89-93.

HABER, J.; STOCH, J.; UNGIER, L. X-Ray Photoelectron Spectra of Oxigen in Oxides of Co, Ni, Fe and Zn. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. Elsevier: USA, 1976, v. 9, p. 459-467.

HASANPOUR, A.; NIYAIFAR, M.; ASAN, M.; AMIGHIAN, J. Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ and ZnO Composites by the Sol-Gel Method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier: USA, 2013, v. 334, p. 41-44.

HASSAN, M. S.;AMNA, T.; HWANG, I. H.; KHIL, M. One-Step Facile Construction of High Aspect Ratio Fe₃O₄ Decorated CNFs with Distinctive Porous Morphology: Potential Multiuse Expectations. **Colloids and Surfaces B:** Biointerfaces, Elsevier: USA, 2013, v. 106, p. 170-175.

HASSANJANI-ROSHAN, A.; VAEZI, M. R.; SHOKUHFARC, A.; RAJABALI, Z. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles via Sonochemical Method and their Characterization. **Particuology**. Elsevier: USA, 2011, v. 9, p. 95-99.

HSIEH, S.; HUANG, B. Y.; HSIEH, S. L.; WU, C. C.; WU, C. H.; LIN, P. Y.; HUANG, Y. S.; CHANG, C. W. Green Fabrication of Agar-Conjugated Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles. **Nanotechnology**. IOP Publishing Ltd: UK, 2010, v. 21, p. 1-6.
HU, L.; PERCHERON, A.; CHAUMONT, D.; BRACHAIS, C-H. Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: magnetite, maghemite and hematite. Journal of Sol-Gel Science and Technology. Springer International, 2011, v. 60, p. 198-205.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment. **Waste Management**, USA, 1993, v. 13, p. 361-377.

HYEON, T.; LEE, S. S.; PARK, J.; CHUNG, Y.; NA, H. B. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process. **Journal of American Chemical Society**. Elsevier: USA, 2001, v. 123, p. 12798-12801.

ISLAM, N.; ABBAS, M.; KIM, C. Synthesis of Monodisperse and High Moment Nickeleiron (NiFe) Nanoparticles using Modified Polyol Process. **Current Applied Physics**. Elsevier: USA, 2013, v. 13, p. 2010-2013.

ISLAM, N.; PHONG, L. V.; JEONG, Jong-Ryul; KIM, C. A Facile Route to Sonochemical Synthesis of Magnetic Iron Oxide (Fe₃O₄) Nanoparticles. **Thin Solid Films**. Elsevier: USA, 2011, v. 519, p. 8277-8279.

JIA, C.; SUN, L.; LUO, F.; HAN, X.; HEYDERMAN, L. YAN, C.; NA, Z.; ZHENG, K.; ZHANG, Z.; TAKANO, M.; HAYASHI, N.; ELTSCHKA, M.; KLÄUI, M.; RÜDIGER, U.; KASAMA, T.; CERVERA-GONTARD, L. Large-Scale Synthesis of Single-Crystalline Iron Oxide Magnetic Nanorings. **Journal of American Chemical Society**, USA, 2008, v. 130, p. 16968-16977.

JIA, C.; SUN, L.; YAN, Z.; YOU, L.; LUO, F.; HAN, X.; PANG, Y.; ZHANG, Z.; YAN, C. Single-Crystalline Iron Oxide Nanotubes. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Alemanha, 2005, v. 44, p. 4328-4333.

JOSHI, M. K.; PANTA, H. R.; KIMD, H. J.; KIMA, J. H.; KIMA, C. S. One-Pot Synthesis of Ag-Iron Oxide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite via Hydrothermal Treatment. **Colloids and Surfaces A:** Physicochemical and Engineering Aspects. Elsevier: USA, 2014, v. 446, p. 102-108.

KARTHIKEYAN, S.; BOOPATHY, R.; GUPTA, V. K.; SEKARAN, G. Preparation, Characterizations and Its Applications of Heterogeneous Fenton Catalyst for the Treatment of Synthetic Phenol Solution. **Journal of Molecular Liquids**, Elsevier: USA, 2013, v. 177, p. 402-408.

KATSOYIANNIS, I. A.; ZOUBOULIS, A. I. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. **Water Research**. Elsevier: USA, 2002, v. 36, p. 5141-5155.

KHADZHIEV, S. N.; KADIEV, K. M.; YAMPOLSKAYA, G. P.; KADIEVA, M. Kh. Trends in the Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles through Reverse Microemulsions in Hydrocarbon Media. **Advances in Colloid and Interface Science**. Elsevier: USA, 2013, v. 197-198, p. 132-145.

KIM, Y.; KIM, K.; HONG, T. The Detection of Genomic DNA from Bacterial Cells using Iron Oxide Nanoparticles Synthesized by a Hydrothermal Process. **Metals and Materials International**. Springer Science and Business Media: New York, 2010, v.16, p. 225-228.

KISHORE, P. N. R.; JEEVANANDAM, P. A Novel Thermal Decomposition Approach for the Synthesis of Silica-Iron Oxide Core-Shell Nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**. Elsevier: USA, 2012, v. 522, p. 51-62.

KITIS, M.; ADAMS, C. D.; DAIGGER, G. T. The Effects of FENTON's Reagente Pretreatment on the Biodegradability of Nonionic Surfactants. **Water Research**. Elsevier: USA, 1999, v. 33, n° 11, p. 2561-2568.

KÖFERSTEIN, R.; EBBINGHAUS, S. G. Synthesis and Characterization of Nano-LaFeO₃ Powders by a Soft-Chemistry Method and Corresponding Ceramics. **Solid State Ionics**, Elsevier: USA, 2013, v. 231, p. 43-48.

KOLTHOFF, I. M. Chem Weekblad, 1920, 17:197.

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

LAI, C.H.; CHEN, C.Y. Removal of metal ions and humic acid from water by ironcoated filter media. **Chemosphere**. Elsevier: USA, 2011, v. 44, p. 1177-1184.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, M.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, Elsevier: USA, 1998, v. 41, p. 207-219.

LI, J.; SHI, X.; SHEN, M. Hydrothermal Synthesis and Functionalization of Iron Oxide Nanoparticles for MR Imaging Applications. **Particle & Particle Systems Characterization**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, 2014, v. 31, p. 1223-1237.

LIN, S-S.; GUROL, M. D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. **Environmental Science and Technology**. American Chemical Society: USA, 1998, v. 32, p. 1417-1423.

LIU, Hong-Ling; KO, S. P.; WU, Jun-Hua; JUNG, Myung-Hwa; MIN. J. H.; LEE, J. H.; NA, B. H.; KIM, Y. K. One-pot Polyol Synthesis of Monosize PVP-coated sub-5nm Fe₃O₄ Nanoparticles for Biomedical Applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. Elsevier: USA, 2007, v.310, p. e815-e817.

LIU, W.; HU, X. C.; HADJIPANAYIS, G. C.; YUE, M. Fabrication and Characterization of Fe Nano-particles by Sonochemistry method. **Materials Letters**. Elsevier: USA, 2014, v. 131, p. 266–268.

MAHMOUDI, M.; STROEVE, P.; MILANI, A. S.; ARBAB, A. S. Synthesis of SPIONs. In: _____. **Superparamagnetic Iron Oxide Nanopartciles**: Synthesis, Surface Engineering, Cytocity and Biomedical Applications. Nova Science Publishers, Incorporated, 2011. E-book. Disponível em: http://site.ebrary.com/id/10680813?ppg=25>. Acesso em: 22 junho 2014.

MAITY, D.; KALE, S. N.; KAUL-GHANEKAR, R.;XUE, Jun-Min; DING, J. Studies of Magnetite Nanoparticles Synthesized by Thermal Decomposition of Iron (III) Acetylacetonate in tri(ethylene glycol). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. Elsevier: USA, 2009, v. 321, p. 3093-3098.

MANDEL, K.; KOLBA, C.; STRAßER, M.; DEMBSKIA, S.; SETL, G. Size Controlled Iron Oxide Nano Octahedra Obtained via Sonochemistry and Natural Ageing. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects. Elsevier: USA, 2014, v. 457, p. 27-32.

MARCHEGIANI, G.; IMPERATORI, P.; PILLONI, A. M.; CHIOLERIO, A.; ALLIA P.; TIBERTO, P.; SUBER, L. Sonochemical Synthesis of Versatile Hydrophilic Magnetite Nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry** Elsevier: USA, 2012, v. 19, p. 887-882.

McINTYRE, N. S.; ZETARUK, D.G. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron Oxides. **Analytical Chemistry**. Canada, 1977, v. 49, p.1521-1529.

MIZUTANI, N.; IWASAKI, T.; WATANO, S.; YANAGIDA, T.; KAWAI, T. Size control of magnetite nanoparticles in hydrothermal synthesis by coexistence of lactate and sulfate ions. **Current Applied Physics**. Elsevier: USA, 2010, v. 10, p. 801-806.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier, 2003, v. B98, p. 33-50.

NIST – National Institute of Standards and Technology – Standard Reference Data. Disponível em <<u>https://www.nist.gov/srd</u>>. Acesso em 25 agosto 2014.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, Rio de Janeiro, 2007, v. 30, nº 2, p. 400-408.

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

OHMORI, M.; MATIJEVIC, E. Preparation and Properties of Uniform Coated Inorganic Colloidal Particles: Silica on Iron. **Journal of Colloid and Interface Science**. Elsevier: USA, 1993, v. 160, p. 288-292. OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de Ferro e suas Aplicações em Processos Catalíticos: Uma Revisão. **Química Nova**, São Paulo, 2013, v. 36, p. 123-130.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAGB, KARIM; LAGO, R.L M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**. Elsevier: USA, 2002, v. 40, p. 2177-2183.

OZAKI, M.; KRATOHVIL, S.; MATJEVIC, E. Formation of Monodispersed Spindle-Type Hematite Particles. **Journal of Colloidal and Interface Science**, USA, 1984, v. 102, n°.1, p. 146-151.

Ozel, F.; Kockar, H.; Karaagac, O. Growth of Iron Oxide Nanoparticles by Hydrothermal Process: Effect of Reaction Parameters on the Nanoparticle Size. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**. Springer Science and Business Media: New York, 2015, v. 28, p. 823-829.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B:** Environmental. Elsevier, 2004, v. 47, p. 219-256.

PHU, N. D.; SY, T. X.; CAO, H. T.; DINH, N. N.; THIEN, L. V. HIEU, N. M.; NAM, N. H.; HAI, N. H. Amorphous Iron-chromium Oxide Nanoparticles Prepared by Sonochemistry. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Elsevier: USA, 2012, v. 358, p. 537–543.

PINKAS, J.; REICHLOVA, V.; ZBORIL, R.; MORAVEC, Z.; BEZDICKA, P.; MATEJKOVA, J. Sonochemical Synthesis of Amorphous Nanoscopic Iron(III) Oxide from Fe(acac)₃. **Ultrasonics Sonochemistry**. Elsevier: Usa, 2008, v. 15, p. 257– 264.

REPKO, A.; NIZNANSKÝ, D.; MATULKOVA, I.; KALBA, M.; VEJPRAVOVÁ, V. Hydrothermal Preparation of Hydrophobic and Hydrophilic Nanoparticles of Iron Oxide and a Modification with CM-Dextran. **Journal of Nanoparticle Research**. Springer Science and Business Media: New York, 2013, v. 15, p. 1-9.

REYNOLDS, C. H.; ANNAN, N.; BESHAH, K; HUBER, J. H.; SHABER, S. H.; LENKINSKI, R. E.; WORTMAN, J. A. Gadolinium-Loaded Nanoparticles: New Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging. **Journal of American Chemical Society**. Elsevier: USA, 2000, v. 122, p. 8940-8945.

ROBERTS, J. J. P.; WESTGARD, J. A.; COOPER, L. M; MURRAY, R. W. Solution Voltammetry of 4 nm Magnetite Iron Oxide Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**. Elsevier: USA, 2014, v. 136, p. 10783-10789.

RODRIGUES, J.; MURTEIRA, M. Energia de Fermi. **Instituto Superior Técnico**, 2011. Disponível em: < https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779576924823/energiadefermi_prata.p df>. Acesso em 25 junho 2014.

SHAHWAN, T.; SIRRIAH, S. A.; NAIRAT, M.; BOYACI, E.; EROĞLU, A. E.; SCOTT, T. B.; HALLAM, K. R. Green Synthesis of Iron Nanoparticles and their Application as Fenton-Like Catalyst for the Degradation of Aqueous Cationic and Anionic Dyes. **Chemical Engineering Journal**, 2011, Elsevier, v. 172, p. 258-266.

SHAO, H-P.; LEE, H-S.; SUH, Y-J.; KIM, J-H.; LI Y.; KIM, C-O. Preparation of Monodispersed Iron Nanoparticles by Thermal Decomposition. International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets & Their Applications, 19th, 2006, Beijing. Proceedings... Beijing, 2006, p. 205-208.

SHARMA, G.; JEEVANANDAM, P.; Single Step Thermal Decomposition Approach to Prepare Supported γ -Fe₂O₃ Nanoparticles. **Applied Surface Science**. Elsevier: USA, 2012, v. 258, p. 3679-3688.

SIMEONIDIS, K.; MORDIKOUDIS, S.; MOULLA, M.; TSIAOUSSIS, I.; MERTINEZ-BPUBETA, C.; ANGELAKERIS, M.; DENDRINOU-SAMARA, C.; KALOGIROU, O. Controled Synthesis and Phase Characterization of Fe-based Nanoparticles Obtained by Thermal Decomposition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. Elsevier: USA, 2007, v. 316, p. e1-e4.

SITU, S. F.; SAMIA, A. C. S. Highly Efficient Antibacterial Iron Oxide@Carbon Nanochains from Wüstite Precursor Nanoparticles. **Applied Materials & Interfaces**. American Chemical Society: USA, 2014, v. 6, p. 20154-20163.

SIVAKUMAR, P.; RAMESH,R.; RAMANAND, A.; PONNUSAMY, S. MUTHAMIZHCHELVAN, C. Synthesis and Characterization of NiFe₂O₄ Nanoparticles and Nanorods. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier: USA, 2013, v. 563, p. 6-11.

SOON, A. I.; HAMEED, B. H. Heterogeneous Catalytic Treatment of Synthetic Dyes in Aqueous Media using Fenton and Photo-Assisted Fenton Process. **Desalination**, Elsevier, 2011, v. 269, p.1-16.

SUGIMOTO, T.; KHAN, M. M.; MURAMATSU, A. Preparation of Monodisperse Peanut-Type α -Fe₂O₃ Particles from Condensed Ferric Hydroxide Gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, 2009, v. 70, p. 167-169.

TAN, B. J.; KLABUNDE, K. J.; SHERWOOD, P. M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Solvated Metal Atom Dispersed Catalysts. Monometallic Iron and Bimetallic Iron-Cobalt Particles on Alumina. **Chemistry of Materials**. USA, 1990, v. 2, p. 186-191. TANG, Y.; GUO, H.; XIAO, L.; YU, S.; GAO, N.; WANG, Y. Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Magnetite Composites and Investigation of their absorption Performance of Fluoroquinone Antibiotics. **Colloids and Surfaces A:** Physicochemical and Engineering Aspects, Elsevier: USA, 2013, v. 424, p. 74-80.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados. **Cadernos Temáticos**. UNICAMP – Instituto de Química: Campinas, 2004, v.3.

TEJA, A. S.; KOH, P. Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, Elsevier: USA, 2009, v. 55, p. 22-45.

VERIANSYAH, B.; KIM, J.; MIN, B. K.; KIM, J. Continuous synthesis of magnetite nanoparticles in supercritical methanol. **Material Letters**. Elsevier: USA, 2010, v. 64, p. 2197-2200.

VISWANADH, B. TIKKU, S.; KHILAR, K. C. Modeling Core-Shell Nanoparticle Formation using Three Reactive Microemulsions. **Colloids and Surfaces A**. Elsevier: USA, 2007, v. 298, p. 149-157.

WANG, G.; HARRISON, A. Preparation of Iron Particles Coated with Silica. **Journal** of Colloid and Interface Science, Elsevier: USA, 1999, v.217, p. 203-207.

WANG, J.; LIU, C.; ZHANG, Y.; YU, K.; ZHU, X; HEA, F. Partial oxidation of methane to syngas over glow discharge plasma treated Ni–Fe/Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Today**. Elsevier: USA, 2004, v. 89, p. 183–191.

WENG, C.; LIN, Y.; CHANG, C.; LIU N. Decolourization of Direct Blue 15 by Fenton/Ultrassonic Process using a Zer-Valent Iron Aggregate Catalyst. **Ultrasonic s Sonochemistry**, Elsevier, 2013, v. 20, p. 970-977.

YESILLER, S. U.; EROĞLU, A.E.; SHAHWAN, T. Removal of Aqueous Rare Earth Elements (REEs) using Nano-Iron based Materials. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Elsevier: USA, 2013, v. 19, p. 898-907.

ZHANG, B.; TU, Z.; ZHAO, F.; WANG, J. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles prepared using an improved Polyol Method. **Applied Surface Science**. Elsevier: USA, 2013, v. 266, p. 375-379.

ZHANG, G.; LIAO, Y.; BAKER, I. Surface Engineering of Core/Shell Iron/Iron Oxide Nanoparticles from Microemulsions for Hyperthermia. **Materials Science and Engineering C**. Elsevier: USA, 2010, v. 30, p. 92-97.

.

Universidade Federal Paraná

Projeto de Reator

Projeto de Dimensionamento de Reator e Indicações de Uso

.

Daniel Vitorino UPTQ - UFPR Centro Politécnico (41) 3361-3266 Secretaria da UPTQ (41) 3361-3196

Curitiba, 25 de Setembro de 2013.

•

Dados Indicados Para Operação

1. Dados Gerais:

Temperatura de operação:	250°C
Tempo de operação:	48 horas
Volume interno:	150 ml
Material utilizado:	Inox 304 com revestimento interno

2. Dados Gerados de Dimensionamento e Recomendações

- 1. Pressão de vapor considerada para a temperatura de trabalho 42 bar.
- 2. Pressão de vapor considerada para a temperatura limite de trabalho e margem de segurança 275°C como 60 bar.
- 3. Eficiência de solda para as partes soldadas sem radiografia "0,55".
- 4. Da aquisição dos materiais para usinagem prever sobremetal de 5 mm para os devidos faceamentos das peças. Tarugo para o corpo do vaso 85mm total não usinado, flanges 16 mm não usinadas. Base quadrada sem necessidade de sobremetal.
- 5. Espessura de parede de vaso final usinada no tarugo 5 mm.
- 6. Espessura de flanges e fundo do vaso calculados como 10 mm, adotado 10 mm para fundo de vaso e flanges com 10 mm mais resalto de 1 mm.
- Devido às características adotadas de usinagem o volume interno bruto do vaso é de 169 ml, não computado perda de volume pelo revestimento interno posterior do vaso.
- 8. Torque de aperto dos parafusos para situação limite de 1 kgf.m (10N.m), torque a ser aplicado com torquímetro, sobre qualquer hipótese operar o reator sem ter aplicado o uso do torquimetro para aperto final dos parafusos. Sequencia de aperto dos parafusos indicada na folha CJ-RT-Folha1.pdf.
- 9. Fator de segurança calculado para a condição normal de trabalho 1,84, fator de segurança para situação limite 1,25, portanto evitar que o equipamento opere em condições acima da condição de trabalho normal por questões de segurança.
- 10. Sobre qualquer hipótese abrir o equipamento sem que este atinja uma temperatura adequada, recomendação que o mesmo somente seja aberto após atingir uma temperatura de 30°C ou menos, para evitar jatos de vapor na abertura do mesmo, bem como o uso de EPI's adequados, não é recomendado o uso de choque térmico para resfriamento do reator, isto poderá gerar falhas no material diminuindo sua vida útil e reduzindo os coeficientes de segurança para operação.
- 11. As classes dos parafusos devem ser 8.8 ou 10.8, não recomendado o uso de classes inferiores as indicadas por questão de segurança.
- 12. A junta de vedação deverá ter espessura de 1 mm e estar adequada ao tipo de reação desejada no experimento.
- 13. Se for constatado qualquer tipo de vazamento no reator, o experimento deve ser parado e verificado a ocorrência para a sua devida correção.

3. Projeto

CJ-RT-Folhal.pdf Folha de conjunto do reator, tabela de peças e materiais, indicativos de solda e observações gerais BaseReator-Folhal.pdf Dimensões e material empregados para a base do reator ColarReator-Folhal.pdf Dimensões e material empregados para a flange fixa no reator TampaReator-Folhal.pdf Dimensões e material empregados para o flange cego a ser utilizada com tampa do reator VasoReator-Folhal.pdf Dimensões e material empregados para o tarugo usinado que será o corpo do reator

4. Dimensões e tolerâncias dimensionais

Para todas as peça usinadas considerar:

- Tolerância dimensional de +/- 0,1 mm

- Arredondamentos não indicados considerar raio de ponto de ferramenta ou mínimo de 0,4 mm

- A base quadrada não necessita seguir as condições de tolerâricias dimensionais ou de arredondamento, apenas deve ser observado que não exista na mesma cantos vivos ou rebarbas cortantes.

5. Torquímetro

O uso do torquímetro se faz necessário por questões de segurança do fechamento do reator, como indicado nas recomendações, não proceder à operação do reator sem que o carregamento adequado tenha sido feito sobre os parafusos.

6. Dúvidas de procedimentos

.

Em caso de dúvida na montagem pré-operação do reator, desmonte o reator e repita o processo de preparação verificando passo a passo os procedimentos adequados.

7. EPI's e Ferramentas e Segurança

- a. Durante o processo de preparação do reator e amostras utilize sempre os EPI's (equipamentos de proteção individual) adequados;
- b. Sempre utilizar as ferramentas adequadas a cada operação;
- c. Devido a questões de segurança, rever todos os procedimentos antes de operar o reator nas suas condições de trabalho normal;
- d. Devido as características da junta de vedação, sempre verificar o desgaste da mesma e providenciar a sua substituição quando se fizer necessário;
- e. Preferencialmente não operar o equipamento sozinho;
- f. Se necessário elaborar lista de verificação e lista de observações para cada ensaio realizado, anotando toda e qualquer anormalidade a cada experimento realizado, com data, tempo decorrido, tipo de anormalidade observada;
- g. Por ser o reator uma vaso de pressão, é recomendado que com o reator em temperatura ambiente seja verificado as dimensões do diâmetro do corpo do reator após cada experimento e anotado este valor na folha de observação, isto se deve para o acompanhamento da vida útil do equipamento e verificação de eventual fadiga do material.
- h. Após os experimentos e limpeza do reator, verificar as condições do revestimento interno;

8. Referências Bibliográficas

- [01] TELLES, Pedro Carlos da Silva Vasos de Pressão; 2a edição atualizada Rio de Janeiro – Rio de Janeiro – LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. – 2007.
- [02] VITORINO, Daniel Material de Apoio para Projetos de Dispositivos Mecanismos – Elementos de Máquinas – Monografia de Pós-Graduação – Curitiba – Paraná - CEFET-PR - 2003.



.







