

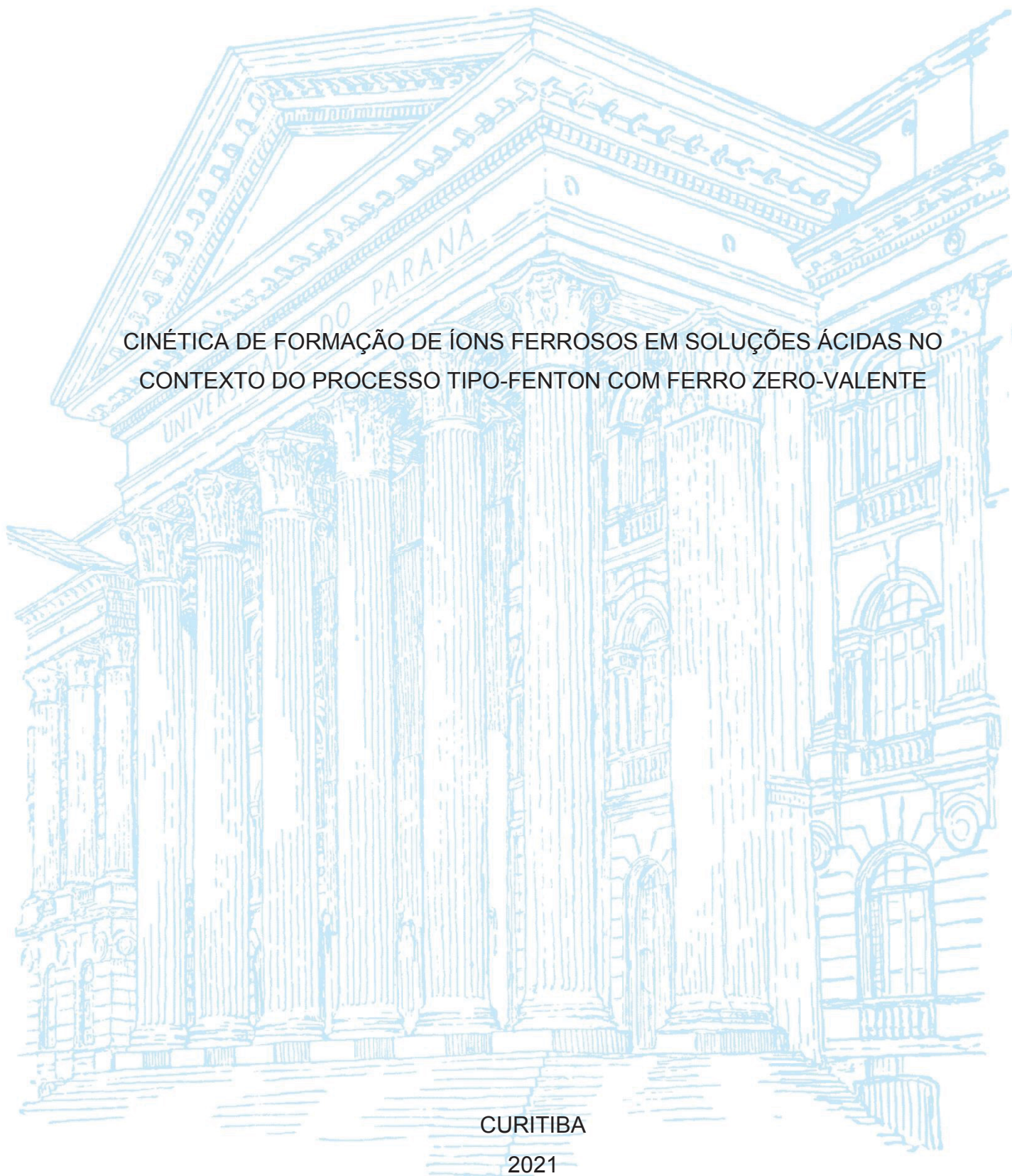
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOSE AMORIM VIALICH

CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE ÍONS FERROSOS EM SOLUÇÕES ÁCIDAS NO
CONTEXTO DO PROCESSO TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE

CURITIBA

2021



JOSE AMORIM VIALICH

CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE ÍONS FERROSOS EM SOLUÇÕES ÁCIDAS NO
CONTEXTO DO PROCESSO TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Everton Fernando Zanoelo.

Coorientadora: Prof(a). Dr(a). Cristina Benincá.

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

V611c

Vialich, José Amorim

Cinética de formação de íons ferrosos em soluções ácidas no contexto do processo tipo-Fenton com ferro zero-valente [recurso eletrônico] / José Amorim Vialich. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2021.

Orientador: Everton Fernando Zanoelo – Coorientador: Cristina Benincá

1. Cinética química. 2. Íons. 3. Solução (Química). 4. Oxidação. 5. Processo Fenton. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zanoelo, Everton Fernando. III. Benincá, Cristina. IV. Título.

CDD: 660.299

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

No dia vinte e cinco de março de dois mil e vinte e um às 14:00 horas, na sala Microsoft Teams, Plataforma online, em função da portaria 754/2020 da Reitoria - UFPR, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de dissertação do mestrando **JOSÉ AMORIM VIALICH**, intitulada: **CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE ÍONS FERROSOS EM SOLUÇÕES ÁCIDAS NO CONTEXTO DO PROCESSO TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE**, sob orientação do Prof. Dr. EVERTON FERNANDO ZANOELO. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: EVERTON FERNANDO ZANOELO (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), FERNANDO WYPYCH (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), MARCOS LÚCIO CORAZZA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, EVERTON FERNANDO ZANOELO, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 25 de Março de 2021.

Assinatura Eletrônica

25/03/2021 16:31:16.0

EVERTON FERNANDO ZANOELO

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

25/03/2021 20:46:43.0

FERNANDO WYPYCH

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

25/03/2021 17:00:56.0

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **JOSÉ AMORIM VIALICH** intitulada: **CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE ÍONS FERROSOS EM SOLUÇÕES ÁCIDAS NO CONTEXTO DO PROCESSO TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE**, sob orientação do Prof. Dr. EVERTON FERNANDO ZANOELO, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 25 de Março de 2021.

Assinatura Eletrônica

25/03/2021 16:31:16.0

EVERTON FERNANDO ZANOELO

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

25/03/2021 20:46:43.0

FERNANDO WYPYCH

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

25/03/2021 17:00:56.0

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, José e Luiza, e minha irmã, Hannah, que sempre me incentivaram a buscar desenvolvimento pessoal e profissional me apoiando em todas as decisões que tomei. A minha namorada Jehnnifer que me incentivou e apoiou durante o desenvolvimento do presente trabalho e esteve sempre presente. Ao prof. Everton pela excelência na orientação dos trabalhos estando sempre disponível para sanar quaisquer dúvidas e auxiliar nas etapas deste trabalho. A prof. Cristina pelos ensinamentos e apoio nos experimentos realizados. Aos prof. Fernando Wypych e Marcos Lucio Corazza por comporem a banca de defesa desta dissertação e ao professor Alexandre Ferreira Santos por ter composto a banca de qualificação desta.

Agradeço também às alunas de doutorado do grupo de pesquisa do professor Fernando Wypych, Lilian Amaral e Anne Sotiles, departamento de química UFPR, pelo auxílio nas análises de DRX e ao doutorando Marcelo Penteado, departamento de Física da UFPR, pelo auxílio nas análises das espessuras das camadas de passivação.

Finalmente aos meus colegas do programa de pós-graduação em engenharia química, a todos os professores e colaboradores da UFPR que de alguma forma contribuíram para este mestrado.

“Estude, estude que estudo é a coisa mais importante que você tem”
(João Luiz de Amorim)

RESUMO

O processo tipo-Fenton com ferro zero-valente tem sido investigado e aplicado com crescente frequência como técnica alternativa ao processo Fenton para oxidação de compostos persistentes. A diferença fundamental entre estas tecnologias é a reação de iniciação responsável pela geração de íons ferrosos, os quais reagem posteriormente com peróxido de hidrogênio de acordo com um mecanismo bem estabelecido, reportado na literatura como reações Fenton. Estas reações geram radicais oxidantes que apresentam a capacidade de mineralizar completamente os compostos recalcitrantes presente no efluente. A reação de iniciação do processo Fenton é a dissociação instantânea de sais de ferro, enquanto que a reação análoga no processo tipo-Fenton com ferro zero-valente é a oxidação de ferro metálico. Em resumo, a fim de descrever a cinética de formação de radicais pelo processo tipo-Fenton com ferro zero-valente, o aspecto limitante é a definição de uma expressão da taxa para a oxidação do metal em questão. Neste sentido, a presente dissertação visou inicialmente investigar experimentalmente a oxidação de ferro zero-valente em condições ácidas, sem a presença de peróxido de hidrogênio. Nesta etapa foram considerados como fatores o pH inicial, a concentração de oxigênio, e a concentração de cloreto de sódio. Em um segundo momento, a oxidação de ferro zero-valente e as reações Fenton foram investigadas por condução de experimentos de oxidação de ferro zero-valente na presença de peróxido de hidrogênio. Os experimentos foram realizados em um reator batelada, isotérmico, perfeitamente agitado com uma barra de aço carbono com alto teor de ferro, como fonte de ferro metálico, imersa no meio reacional. Ambas as etapas citadas tiveram por objetivo a geração de dados cinéticos de concentração de íons ferrosos e férricos, pH, potencial de oxidação/redução (ORP), condutividade- e oxigênio dissolvido. No caso dos experimentos com peróxido de hidrogênio, os mesmos envolveram o adicional monitoramento da cinética de consumo desta espécie. Dentre os fatores investigados, apenas o pH apresentou influência importante sobre a formação de íons ferrosos, revelando que a oxidação de ferro zero-valente em soluções aquosas ácidas ($\text{pH}_0=2-4$) é principalmente dependente desta variável. A variação linear da ORP com o pH corrobora a importância dos prótons como aceptores de elétrons envolvidos nas semi-reações de oxidação de ferro metálico. Difractogramas de raios X e resultados de perfilometria demonstraram a formação de uma camada de passivação com espessuras não superiores a aproximadamente $9 \mu\text{m}$ contendo essencialmente lepidocrocita e hidróxido de ferro. Os resultados obtidos, somados a dados análogos de fontes independentes, serão utilizados em um trabalho paralelo do grupo de pesquisa onde o autor encontra-se inserido para o desenvolvimento de um modelo cinético detalhado para o processo tipo-Fenton com ferro zero-valente.

Palavras-chave: Processo tipo-Fenton; Processo Fenton; Processos oxidativos avançados; Ferro zero-valente;

ABSTRACT

Fenton-like process with zero-valent iron has been investigated and applied as an alternative technique to the Fenton process in oxidation of persistent compounds. The main difference between these technologies is the initiation reaction responsible to iron ions generation which react with hydrogen peroxide according well-known mechanism reporting in the literature as Fenton reactions. These reactions generate oxidative radicals which can promote the mineralization of refractory compounds of effluents. The initiation reacts of Fenton process consist in the instant dissociation of iron salts while in the Fenton-like with zero-valent iron the limiting aspect is the oxidation of metallic iron. For describing the radical formation kinetics by Fenton-like process with zero-valent iron the limiting aspect is the definition of rate expression to oxidation of iron. This master's thesis aims initially investigate experimentally the oxidations of zero-valent iron on acid conditions without hydrogen peroxide. In this first they stage were considered as factors the initial pH, oxygen concentration and sodium chloride concentration. In the next stage the oxidation of zero-valent iron and the Fenton reactions will be investigate in presence of hydrogen peroxide. The experiments were and will be conducted on isothermal and continuous stirred bath reactor with high-grade iron steel bar as a source of metallic iron. All both steps aim to generate kinetic data of ferric and ferrous ions concentration, pH, oxidation/reduction potential (ORP), conductivity, dissolved oxygen and iron hydroxide layer thickness. In the experiments with hydrogen peroxide will be monitored the degradation kinetics of this species too. Among the factors investigated, only the initial pH showed a significant influence on the formation of ferrous ions indicating that the oxidation of zero-valiant iron in aqueous acidic solutions ($pH_0=2-4$) is mainly dependent on this variable. The linear variation of ORP with pH corroborates the importance of protons as electron acceptors involved in the semi-reactions of metallic iron oxidation. X-ray Diffractograms and profilometry results demonstrated the formation of a passivation layer with thicknesses not exceeding approximately $9 \mu\text{m}$ mainly composed of lepidocrocite and iron hydroxide. The results obtained, added to similar data from independent sources, will be used in a parallel work by the research group where the author is inserted for the development of a detailed kinetic model for the Fenton-type process with zero-valent iron.

Key-words: Like-Fenton process; Fenton; Advanced Oxidation Process; Zero Valent Iron;

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1 - ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO	34
FIGURA 5.1 - CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL EM CONDIÇÕES DE SATURAÇÃO DE OXIGÊNIO (a) E CONDIÇÕES DE DESOXIGENAÇÃO (b); T=25°C.	42
FIGURA 5.2 -CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE Fe ²⁺ NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 1 A 4 (a), CORRIDAS 5 A 8 (b) E CORRIDAS 9 A 12 (c) DA TABELA 4.1.	44
FIGURA 5.3 - VALORES DE pH E ORP EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 1 A 4 DA TABELA 4.1	48
FIGURA 5.4 - VALORES DE pH E ORP EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 5 A 8 DA TABELA 4.1	49
FIGURA 5.5 - VALORES DE pH E ORP EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 9 A 12 DA TABELA 4.1	49
FIGURA 5.6 – COMPARATIVO DOS VALORES DE pH NAS DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO, CLORETO DE SÓDIO NOS DIFERENTES pH's INICIAIS ESTUDADOS.....	50
FIGURA 5.7 - IMAGEM REPORTADA PELO SOFTWARE QUE CONTROLA O PERFILÔMETRO EM UMA DAS MEDIDAS REALIZADAS NA AMOSTRA REFERENTE AO TEMPO DE 30 MINUTOS NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA CORRIDA 8 DA TABELA 4.1. .	52
FIGURA 5.8 – CINÉTICA DA ESPESSURA DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 5 A 8 DA TABELA 4.1.....	53
FIGURA 5.9 - ESPESSURA DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO EM CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 3 E 7 DA TABELA 4.1.....	54
FIGURA 5.10 - COMPARATIVO QUALITATIVO APÓS 75 MINUTOS DE REAÇÃO NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 3 (A) E 7 (B) DA TABELA 4.1.	54

FIGURA 5.11 – CURVAS DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO OBTIDAS PELA EXPRESSÃO PARABÓLICA NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 5 E 7 DA TABELA 4.1.....	56
FIGURA 5.12 – DIFRATOGRAMAS PARA AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA CORRIDA 8 DA TABELA 4.1.....	58
FIGURA 5.13 – DIFRATOGRAMAS PARA AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 5 A 7 DA TABELA 4.1.....	59
FIGURA 5.14 – DIFRATOGRAMA PARA AS CONDIÇÃO EXPERIMENTAL DA CORRIDA 3 DA TABELA 4.1. E REFERÊNCIA.....	60
FIGURA 5.15 – COMPARAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE ÍONS FERROSOS E FÉRRICOS EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 5 A 8 DA TABELA 4.1;	62
FIGURA 5.16 - CINÉTICA DE FORMAÇÃO/CONSUMO DE Fe ²⁺ e Fe ³⁺ NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA CORRIDA 13 DA TABELA 4.1.64	
FIGURA 5.17 - CINÉTICA DE FORMAÇÃO/CONSUMO DE Fe ²⁺ e Fe ³⁺ NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA CORRIDA 14 DA TABELA 4.1.64	

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - MECANISMO REACIONAL PARA O PROCESSO TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE FORMADO POR SUBGRUPOS DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO QUÍMICA DE FERRO ZERO-VALENTE REAÇÃO (R1), DE DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA, REAÇÕES (R2 E R3) E REAÇÕES FENTON, REAÇÕES (R4 A R19)	22
TABELA 4.1 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS CINÉTICOS DE OXIDAÇÃO DE FERRO ZERO-VALENTE (CORRIDAS 1 A 12) E RELATIVOS AO PROCESSO TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE (CORRIDAS 13 E 14). T=25°C.	36
TABELA 5.1 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE Fe^{2+} APÓS ATINGIDA TAXA DE OXIDAÇÃO CONSTANTE NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 1 A 12 DA TABELA 4.1; T=25°C	43
TABELA 5.2 – CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. ...	61

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

- POA - Processos Oxidativos Avançados.
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente.
ORP - Potencial padrão de oxidação/redução.
DRX - Difractometria de raios X.

LISTA DE SÍMBOLOS

V	- Volts
mV	- Milivolts
nm	- Nanômetros
μm	- Micrometro
$^{\circ}\text{C}$	- Graus célsius
t	- Tempo
ε	- Espessura da camada de passivação
Å	- Angström
pH	- Potencial hidrogeniônico
Fe^0	- Ferro zero-valente
Fe^{2+}	- Íon ferroso
Fe^{3+}	- Íon férrico
OH^{\bullet}	- Radical hidroxila
R^{\bullet}	- Radicais orgânicos
RO^{\bullet}	- Radicais peróxido
CO_2	- Dióxido de carbono
e^-/h^+	- Par elétron/vacância
$\text{O}_2^{\bullet-}$	- Radical superóxido
e^-	- Elétron
H^+	- Próton
OH^-	- Íon hidroxila
$[\text{Fe}^{2+}]_0$	- Concentração inicial de íons ferrosos
$[\text{Fe}^{3+}]_0$	- Concentração inicial de íons férricos
$[\text{O}_2]_0$	- Concentração inicial de gás oxigênio
$[\text{NaCl}]_0$	- Concentração inicial de cloreto de sódio
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	- Concentração inicial de peróxido de hidrogênio
pH_0	- pH inicial
$\overline{[\text{Fe}^{2+}]}$	- Média das concentrações de íons ferrosos
β	- Constante de proporcionalidade
k_{\log}	- Constante logarítmica da cinética de crescimento da camada de passivação

- k_p - Constante parabólica da cinética de crescimento da camada de passivação
- k_l - Constante linear da cinética de crescimento da camada de passivação
- L - Distância percorrida pela sonda do perfilômetro
- z - Posição sonda do perfilômetro
- m - Linha média da superfície do substrato

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO ESPECÍFICO	18
3 REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1 MÉTODOS DE OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS PERSISTENTES	19
3.1.1 Cavitação e oxidação fotocatalítica	20
3.2 PROCESSOS QUE ENVOLVEM REAÇÕES FENTON ALTERNATIVOS AO PROCESSO TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE.....	21
3.3 PROCESSO TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE.....	24
3.3.1 Variáveis Importantes no Processo tipo-Fenton com Ferro Zero-Valente	25
3.4 OXIDAÇÃO DE FERRO ZERO-VALENTE: MECANISMO, CINÉTICA E VARIÁVEIS	28
3.5 CINÉTICA DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 MATERIAIS	33
4.2 EXPERIMENTOS CINÉTICOS	33
4.3 MÉTODOS/EQUIPAMENTOS PARA DETERMINAÇÃO DAS RESPOSTAS DE INTERESSE	38
5 RESULTADOS	41
5.1 OXIDAÇÃO DE FERRO ZERO-VALENTE.....	41
5.2 PH E ORP EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL	46
5.3 ESPESSURA DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO	51
5.4 CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO	56
5.5 PROCESSOS TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE	61
6 CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes contendo compostos persistentes tem mais recentemente envolvido a utilização de ferro zero-valente em substituição aos sais solúveis de ferro utilizados no processo referido como Fenton. O emprego de ferro zero-valente como reagente primário para a formação de espécies oxidantes, na presença de peróxido de hidrogênio, é o que define o processo tipo-Fenton com ferro zero-valente.

Nesta condição, íons ferrosos produzidos pela oxidação de ferro zero-valente reagem com peróxido de hidrogênio em meio ácido, desencadeando uma série de reações simultâneas que são responsáveis pela formação de radicais com alto potencial padrão de redução, como os radicais hidroxila (2,8 V) e hidroperoxila (1,44-1,65 V), os quais degradam a maioria dos compostos orgânicos persistentes levando-os a total mineralização. Exceto pela reação de iniciação responsável pela geração de íons ferrosos, os processos Fenton e tipo-Fenton com Fe^0 envolvem o mesmo mecanismo de reação, cuja descrição cinética é apresentada em detalhes na literatura.

No caso do processo Fenton, assume-se que o sal solúvel de ferro imediatamente dissocia-se gerando íons ferrosos cuja concentração é dependente da estequiometria da reação de dissociação. Em função desta usual e válida simplificação, todos os vários modelos cinéticos detalhados para descrição do processo Fenton negligenciam a reação de formação de íons ferrosos. Neste contexto, torna-se evidente que o elemento chave para uma representação detalhada da cinética do processo tipo-Fenton com ferro zero-valente, ao menos com o propósito de estimar as concentrações dos radicais oxidantes, é a correta representação da cinética de oxidação química do ferro zero-valente em meio ácido.

Embora a oxidação de ferro tenha sido amplamente investigada, e os efeitos das principais variáveis como pH, concentração de oxigênio dissolvido e de eletrólitos tenham sido considerados, expressões robustas para a taxa de formação de íons ferrosos a partir de ferro zero-valente em pH ácido (<4-4,5) são inexistentes, ou na melhor hipótese desconhecidas pelo autor. Essencialmente, o que se apresenta na literatura com o propósito de descrição de como os íons ferrosos são formados a partir de ferro zero-valente são simplesmente reações globais entre Fe^0 e peróxido de hidrogênio, e/ou prótons, e/ou oxigênio, e/ou água.

Outro fator determinante nas taxas de formação de óxidos de ferro em processos oxidativos é a formação de filmes passivantes na superfície do ferro zero-valente que atuam como uma barreira física entre a superfície metálica e a fase fluida prejudicando assim a oxidação do ferro zero-valente. Estudos indicam que a cinética de formação desta camada de passivação pode ser representada por expressões lineares, parabólicas ou logarítmicas. Uma correta descrição e modelagem desta cinética de formação do filme passivante contribui na modelagem do processo de oxidação do ferro zero-valente em processos tipo-Fenton.

Neste sentido, a primeira etapa do presente trabalho consistiu no estudo da cinética de oxidação de ferro zero-valente. Nesta etapa, cujo objetivo principal foi a geração de dados cinéticos de concentração de íons ferros por corrosão de uma barra de aço carbono, consideraram-se como variáveis importantes o pH inicial, a concentração de oxigênio dissolvido e a presença de íons cloreto proveniente do cloreto de sódio. Os dados cinéticos gerados nesta etapa serão utilizados em trabalhos conduzidos em paralelo por membros do grupo de pesquisa onde está inserido o autor, com o propósito de sugerir um modelo cinético robusto, considerando dados de pesquisadores independentes, para a descrição da cinética de formação de íons ferrosos a partir de ferro zero-valente. Em um segundo estágio desta dissertação, foram realizados ensaios experimentais de oxidação de ferro zero-valente na presença de peróxido de hidrogênio, com o escopo de obtenção de perfis cinéticos de concentração das principais espécies envolvidas nas reações Fenton (ex., Fe^{2+} , Fe^{3+} e H_2O_2). Estes dados, somados a outros obtidos de fontes independentes, serão utilizados em atividades paralelas do grupo para desenvolvimento de um modelo cinético detalhado e robusto para o processo tipo-Fenton com ferro zero-valente.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho foi desenvolvido em duas etapas distintas sendo a primeira dedicada a compreensão da cinética de oxidação do ferro zero-valente em diferentes condições experimentais e a segunda ao estudo da cinética de oxidação das principais espécies envolvidas nas reações tipo-Fenton com ferro zero-valente.

2.1 OBJETIVO ESPECÍFICO

Para o estudo da cinética de oxidação do ferro zero-valente foram investigadas as influências do pH inicial, concentração de oxigênio e de íons cloreto dissolvidos no meio reacional. Com os resultados foi possível a obtenção de perfis cinéticos de formação de íons ferrosos nas diferentes condições experimentais, possibilitando uma compreensão do efeito de cada uma destas variáveis no processo oxidativo do ferro zero-valente.

Além destes perfis cinéticos, na primeira etapa do presente trabalho foram obtidos perfis cinéticos de crescimento da camada de passivação formada sobre a superfície do ferro zero-valente assim como sua caracterização, sendo esta uma importante limitadora no processo de oxidação do ferro metálico.

Quanto ao estudo da cinética de oxidação do ferro zero-valente em condições experimentais semelhantes aquelas tipicamente reportadas nos estudos de processos tipo-Fenton, ou seja, com adição de peróxido de hidrogênio, também foram obtidos perfis cinéticos de formação de íons de ferro e de consumo de peróxido. Os resultados obtidos foram fundamentais na compreensão do processo de oxidação do ferro zero-valente em condições com as principais espécies envolvidas nas reações tipo-Fenton com ferro zero-valente.

Em ambas as etapas do presente trabalho foi possível se obter uma melhor compreensão do fenômeno de oxidação do ferro zero-valente em diferentes condições experimentais e, conseqüentemente, da cinética de formação dos íons de ferro responsáveis pelo desencadeamento das reações Fenton.

Os dados experimentais obtidos, serão utilizados em atividades paralelas do grupo para desenvolvimento de um modelo cinético detalhado e robusto para o processo tipo-Fenton com ferro zero-valente.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 MÉTODOS DE OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS PERSISTENTES

Tecnologias para oxidação de compostos recalcitrantes, compostos orgânicos de difícil degradação, podem ser classificadas como Processos de Oxidação Avançados (POA's) e de oxidação química. Em contrapartida a esta última classe de métodos, que se caracterizam por empregar diretamente oxidantes como ozônio ou peróxido de hidrogênio com potenciais padrão de redução de respectivamente 2,075 e 1,763 V, POA's são definidos como processos que geram radicais oxidantes. Dentre estes radicais, destaca-se o radical hidroxila (OH^{\bullet}), cujo potencial padrão de redução é de aproximadamente 2,8 V. Estes radicais, quando gerados em quantidade suficiente, mineralizam completamente a maioria dos complexos químicos presentes nos efluentes.

Dentre os POA's, citam-se a cavitação, a oxidação fotocatalítica, e os processos envolvendo reações Fenton (GOGATE; PANDIT, 2004a). A título de exemplo de processos que geram radicais oxidantes de forma alternativa ao mecanismo Fenton, serão abordados brevemente os dois primeiros métodos de oxidação mencionados acima (Seção 3.1.1). Em seguida serão apresentados processos alternativos aos que envolvem reações Fenton (Seção 3.2), e com maior detalhamento uma revisão da literatura do processo tipo-Fenton com ferro zero-valente, objeto desta dissertação (Seção 3.3).

Independente da forma de geração do radical envolvido na degradação do poluente, um elemento em comum aos diferentes POA's é o modo geral de ataque do radical hidroxila ao poluente, que basicamente depende do tipo de estrutura do contaminante orgânico. Como principais tipos de reação envolvidas nos mecanismos de ataque tem-se as reações de abstração de átomos de hidrogênio, adição eletrofílica, e transferência eletrônica (PUPO NOGUEIRA et al., 2007; LITTER; SLODOWICZ, 2017).

A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos (RH) sendo que neste processo os compostos orgânicos são oxidados pelo radical hidroxila resultando na formação de radicais orgânicos (R^{\bullet}). Em sequência à abstração do hidrogênio, ocorre a adição de oxigênio molecular resultando na formação de radicais peróxidos (RO_2^{\bullet}). A adição eletrofílica

por sua vez ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou compostos aromáticos resultando também na formação de radicais orgânicos (R^{\cdot}). Quando os dois primeiros mecanismos de ataque de hidroxilas ao poluente não são favorecidos, podem ocorrer reações de transferência eletrônica, que como as demais reações geram radicais orgânicos que participam de uma série de etapas elementares com formação de compostos intermediários e que resultam na degradação do composto em CO_2 , água e sais inorgânicos (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).

Apesar da bem estabelecida classe de reações envolvidas na degradação do poluente após a formação dos radicais oxidantes pelos POA's (PUPO NOGUEIRA et al., 2007; LITTER; SLODOWICZ, 2017), cabe destacar que a velocidade com que estas reações ocorrem, bem como o número de compostos intermediários formados, dependem fortemente da natureza do composto a ser degradado. Sendo assim, a cinética detalhada de degradação deve ser estudada caso a caso e com grande esforço analítico para determinação das concentrações dos intermediários. Devido a esta dificuldade de generalização, esforços para a obtenção de modelos cinéticos detalhados para os POA's, que também contemplem reações entre radicais e poluentes, ou radicais e poluentes intermediários, são praticamente nulos na literatura, e não são contemplados em qualquer atividade futura do grupo de pesquisa onde o autor está inserido.

3.1.1 Cavitação e oxidação fotocatalítica

A cavitação é um fenômeno em que ocorre a formação, crescimento e colapso de microbolhas em intervalos de tempo muito curtos, e com liberação de uma grande quantidade de energia. O fenômeno pode ser promovido pela aplicação de ultrassom, o que define a cavitação acústica, ou pela alteração do escoamento e pressão, caracterizado como cavitação hidrodinâmica (BADVE et al., 2013; GOGATE; PANDIT, 2004a). Apesar das condições médias do meio manterem-se praticamente inalteradas, a cavitação provoca pulsos transientes e localizados de alta pressão (100 a 5000 atm) e temperatura (BADVE et al., 2013; RANADE; BHANDARI, 2014). Esta condição favorece a formação de radicais oxidantes, sendo a hidroxila o principal, resultando na destruição de poluentes em efluentes ou águas contaminadas (RANADE; BHANDARI, 2014).

De forma simplificada, pode-se dizer que a fotocatalise consiste na ativação da superfície de um catalisador pela luz (MAZZARINO; PICCININI, 1999). Com a absorção de fótons com energia superior a um certo limite ocorre a geração de pares elétron/vacância (e^-/h^+) que podem se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador reagindo com substâncias adsorvidas (CRISTINA et al., 2004; MAZZARINO; PICCININI, 1999). A presença de oxigênio e água é essencial para o processo fotocatalítico pois quando estas espécies adsorvem-se no catalisador envolvem-se em reações que não somente impedem a recombinação do par e^-/h^+ , mas também são responsáveis pela produção dos radicais superóxido ($O_2^{\cdot-}$) e hidroxila (OH^{\cdot}) (CRISTINA et al., 2004; MAZZARINO; PICCININI, 1999). As principais vantagens deste processo são a completa mineralização do poluente, baixo custo, e demanda de condições amenas de temperatura e pressão (BHATKHANDI; PANGARKAR; BEENACKERS, 2002). Em contrapartida, a dificuldade de se projetar reatores que possibilitem a distribuição uniforme de luz, as baixas velocidade das reações fotocatalíticas em comparação às químicas para o mesmo propósito, e a característica perda de atividade do catalisador ao longo do tempo são fatores limitantes para a aplicação deste processo em plantas industriais (GOGATE; PANDIT, 2004a).

3.2 PROCESSOS QUE ENVOLVEM REAÇÕES FENTON ALTERNATIVOS AO PROCESSO TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE

Nesta seção serão apresentados alguns processos alternativos ao tipo-Fenton com ferro zero-valente, mas que compartilham com este um subconjunto básico de reações definidas como Fenton. Em particular serão considerados os processos Fenton, foto-Fenton e peroxidação eletroquímica.

Todos os POA's que envolvem reações Fenton originaram-se de um estudo de oxidação catalítica de ácido tartárico em presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio (FENTON, 1894). Posteriormente foi determinado que a principal espécie oxidante neste sistema, o qual envolve uma série de reações simultâneas, seria o radical hidroxila (HABER; WEISS, 1934). As reações Fenton compiladas a partir de diferentes fontes são representadas pelo subconjunto de Reações R4 a R19 da TABELA 3.1 (DE SOUZA et al., 2020), contudo destaca-se que as duas primeiras reações deste conjunto são as principais. Na Reação (R4), íons ferrosos resultantes

da dissociação de sais de ferro reagem com peróxido de hidrogênio gerando hidroxila (íons e radicais) e íons férricos. Esta última espécie, passa então a competir com os íons ferrosos em uma reação paralela com peróxido de hidrogênio, Reação (R5), que forma novamente íons ferrosos, além de prótons e radicais hidroperoxila (HO_2^\bullet) (HABER; WEISS, 1934; WALLING, 1975; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; PUPO NOGUEIRA et al., 2007).

TABELA 3.1 - MECANISMO REACIONAL PARA O PROCESSO TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE FORMADO POR SUBGRUPOS DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO QUÍMICA DE FERRO ZERO-VALENTE REAÇÃO (R1), DE DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA, REAÇÕES (R2 E R3) E REAÇÕES FENTON, REAÇÕES (R4 A R19)

Reação	
$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	(R1)
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	(R2)
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	(R3)
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	(R4)
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	(R5)
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	(R6)
$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	(R7)
$\text{OH}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	(R8)
$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(R9)
$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(R10)
$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$	(R11)
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	(R12)
$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+} (+ \text{H}^+) \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	(R13)
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} (+ 2\text{H}^+) \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	(R14)
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	(R15)
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(R16)
$\text{OH}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	(R17)
$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} (+ \text{H}^+) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(R18)
$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{OH}^-$	(R19)

FONTE: Adaptado de De Souza, et al. (2020)

O processo Fenton apresenta como vantagens a simplicidade e flexibilidade de operação, e um consumo mínimo de energia basicamente envolvido nas operações de agitação e bombeamento. O custo elevado dos reagentes, os riscos associados ao transporte, manuseio e armazenamento de peróxido de hidrogênio e de reagentes envolvidos na correção do pH do meio reacional, e a formação de precipitado de ferro são alguns dos aspectos negativos do método (TARR, 2003; BAUTISTA et al., 2008; BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019).

Salvo as reações entre radicais (hidroxila, hidroperoxila e superóxido) e poluente/intermediários, a degradação de compostos persistentes por foto-Fenton basicamente envolve o subconjunto de Reações (R4) a (R19) características do processo Fenton, somadas à duas reações adicionais fotocatalíticas. A primeira reação é a de foto-decomposição de peróxido de hidrogênio com radicais hidroxila como produto, e a segunda é a de fotólise de complexos de íons férricos com formação de íons ferrosos e radicais hidroxila, ou íons ferrosos mais radicais hidroxila e prótons (LANGFORD; CAREY, 1975; GOGATE; PANDIT, 2004b; KUŠIĆ et al., 2006; MARTINS et al., 2011). Devido a esta característica do sistema reacional, frequentemente o processo foto-Fenton é reportado como Fenton foto-assistido (KUŠIĆ et al., 2006). A primeira reação é pouco importante devido à baixa absorção de radiação UV pelo peróxido de hidrogênio, mas a segunda incrementa significativamente a taxa global de formação de radicais hidroxila, e contribui para a regeneração de íons ferrosos (GOGATE; PANDIT, 2004b).

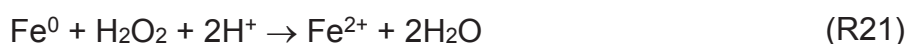
No caso da peroxidação eletroquímica, a diferença fundamental em relação ao processo Fenton, é que a reação de iniciação responsável pela formação de íons ferrosos não é mais a dissociação de sais de ferro, mas a de eletrólise de ferro zero-valente (CAMACHO et al., 2020). Entretanto, também tem importância na geração de radicais hidroxila e hidroperoxila, reações adicionais de eletrólise do ferro para produção de íons férricos e de oxidação e redução de água e peróxido de hidrogênio no ânodo e no cátodo, respectivamente (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; CAMACHO et al., 2020). Diferente do processo eletro-Fenton que se supõe que envolva a geração *in situ* de peróxido de hidrogênio (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009) devido a uma reação de eletrólise entre oxigênio e prótons no cátodo (QIU, et al., 2015), a peroxidação eletroquímica demanda a alimentação de peróxido de hidrogênio no reator. Além da facilidade de automação e controle do processo (CAMACHO et al., 2020), uma das principais vantagens destes processos frente ao

Fenton é a regeneração contínua de íons ferrosos a partir de íons férricos (pouco solúveis), reduzindo assim a formação de precipitado (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; QIU, et al., 2015). Uma desvantagem crítica é a eficiência de carga (rendimento Farádico) inferior a 100%, o que reduz a taxa de formação de íons ferrosos e força o incremento da tensão para obtenção de taxas análogas às que se teriam com uma eficiência de carga de 100%. Este aspecto, incrementa o custo de energia que independente desta peculiaridade do processo, constitui um obstáculo não desprezível à aplicação em larga escala destes métodos eletroquímicos de oxidação (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; RADWAN; GAR ALALM; ELETRIBY, 2018; CAMACHO et al., 2020). No caso do processo eletro-Fenton, também se cita a lenta produção de peróxido de hidrogênio como um ponto negativo desta técnica (RADWAN; GAR ALALM; ELETRIBY, 2018).

3.3 PROCESSO TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE

O processo tipo-Fenton com ferro zero-valente, também reportado como Fenton heterogêneo com ferro zero-valente (ex., BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019), é idêntico ao Fenton em praticamente todos os aspectos. A principal diferença é o fato de utilizar ferro metálico como fonte de íons ferrosos, que em presença de peróxido de hidrogênio desencadeiam as reações Fenton (Reações (R4) a (R19) da TABELA 3.1).

Em meio ácido, a superfície do ferro sofre corrosão gerando íons ferrosos, As reações que tipicamente representam esta etapa são a Reação (R1) catalisada por prótons (reportada na TABELA 3.1) (DE SOUZA et al., 2020), ou reações heterogêneas não catalíticas como as Reações (R20) a (R24) (BERGENDAHL; THIES, 2004; NAMKUNG; BURGESS; BREMNER, 2005; FU; DIONYSIOU; LIU, 2014; SEGURA et al., 2015; WANG et al., 2017; SHAO et al., 2020; JIANG et al., 2020).





Reações adicionais de superfície entre ferro zero-valente e íons férricos (R25) (NAMKUNG; BURGESS; BREMNER, 2005; KERKEZ et al., 2014, NAKATSUJI et al., 2015), e entre ferro zero-valente e radicais hidroxila (R26) (NAMKUNG; BURGESS; BREMNER, 2005) são eventualmente consideradas a fim de explicar os comportamentos experimentais observados quando da aplicação do processo.



Frente ao Fenton convencional, o processo tipo-Fenton com ferro zero-valente tem como vantagens a geração *in situ* de íons ferrosos, menor produção de lama atribuída a menor taxa de geração de Fe^{2+} e conseqüente menor formação de íons férricos, cuja concentração também é minimizada devido a Reação (R25), e a possibilidade de tratamento do efluente em leitos fixos contendo partículas de ferro metálico (BERGENDAHL; THIES, 2004; COSTA et al., 2008; CHANG et al., 2009; FU; DIONYSIOU; LIU, 2014; BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019). Além do que, apresenta os pontos positivos clássicos do processo Fenton, como baixa toxicidade e simplicidade de operação (FU; WANG; TANG, 2010; KERKEZ et al., 2014).

3.3.1 Variáveis Importantes no Processo tipo-Fenton com Ferro Zero-Valente

As variáveis importantes no processo tipo-Fenton com ferro zero-valente são essencialmente as mesmas envolvidas no processo Fenton convencional. De forma genérica, nesta dissertação, serão consideradas aquelas que afetam significativamente a geração de radicais hidroxila e hidroperoxila na ausência do poluente, como por exemplo a razão entre as concentrações iniciais de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, o pH e a temperatura (GOGATE; PANDIT, 2004a; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019).

As concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 são de extrema relevância para qualquer POA que envolva reações Fenton, pois em proporção estequiométrica o aumento de

concentração destas espécies incrementa a taxa de radicais oxidantes formados. Entretanto, quando em proporção não estequiométrica, o reagente em excesso poderá ocasionar problemas a serem evitados, como a necessidade de se limitar as quantidades destas espécies no efluente tratado. No caso do ferro, a legislação nacional determina que o efluente de lançamento deve conter concentrações de ferro total inferiores ao limite de $2,678 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (CONAMA, 2005; CONAMA, 2011). Outro inconveniente, desta vez causado por um excesso de peróxido de hidrogênio, é que este pode reagir com os radicais hidroxila como estabelecido pela Reação (R7) (ver TABELA 3.1), favorecendo a formação dos radicais hidroperoxila cujo potencial padrão de redução de $\sim 1,70 \text{ V}$ é inferior ao potencial de redução do radical hidroxila (2,8V) (TORRADES et al., 2003; PATERLINI; NOGUEIRA, 2005; BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019). Em resumo, normalmente existe um valor ótimo para a razão entre a concentração inicial de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio que de modo geral é necessário para evitar o excesso de qualquer um destes reagentes.

No processo Fenton, a fim de se assegurar que o limite de despejo de ferro total não seja ultrapassado, tipicamente o reator é alimentado com uma quantidade de sal de ferro igual ou ligeiramente superior (em mol) a este valor (BENINCÁ et al., 2012), isto é, a $[\text{Fe}^{2+}]_0$ é aproximadamente $2,678 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A quantidade do segundo reagente torna-se então condicionada a estequiometria da reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 . Entretanto, visto as várias reações em série e paralelo nas quais estão envolvidas estas espécies, TABELA 3.1, estabeleceu-se empiricamente que em condições estequiométricas cada mol de peróxido de hidrogênio consumido nas reações Fenton reage com aproximadamente 0,02 a 0,2 moles de íons ferrosos (ZHANG; LEMLEY, 2006; LEWINSKY, 2007; BENINCÁ et al., 2012; CAMACHO et al., 2020).

Ainda que a análise apresentada sobre a razão entre as concentrações iniciais entre Fe^{2+} e H_2O_2 para o Fenton convencional seja válida para o processo tipo-Fenton com ferro zero-valente, neste último caso a situação é muito mais complexa. A razão para esta complexidade decorre do fato de que a quantidade de Fe^{2+} alimentada no reator depende de uma taxa transiente de oxidação de ferro metálico. Neste sentido, existe uma grande confusão na literatura de como tratar o efeito desta variável sobre o rendimento/eficiência de remoção de poluentes

aplicando este processo. A maioria dos pesquisadores, tem procurado determinar empiricamente uma razão ótima entre a concentração de ferro metálico alimentada e a quantidade de peróxido (TANG; CHEN, 1996; BERGENDAHL; THIES, 2004; WU *et al.*, 2019), mas este procedimento é pouco útil visto que a oxidação de ferro que governa a produção de íons ferrosos é dependente da área superficial do metal e não de sua massa, quer seja a reação de oxidação catalítica ou heterogênea não catalítica. Um procedimento mais consistente para definição desta razão, mas que depende da taxa de formação de Fe^{2+} devido a oxidação, algo que somente pode ser predito com um modelo detalhado para a oxidação de ferro como o que se propõe desenvolver em trabalhos paralelos deste grupo, é reportado por CAMACHO *et al.* (2020), para um processo que também envolve uma taxa transiente de formação de Fe^{2+} a partir de ferro metálico.

Em relação ao pH, praticamente todos os estudos disponíveis na literatura sobre o processo tipo-Fenton com ferro zero-valente tem considerado que o valor ideal para esta variável estaria na mesma faixa do pH ótimo do processo Fenton, ou seja, entre 2 e 4, mas mais tipicamente próximo a 3 (TANG; CHEN, 1996; SEGURA *et al.*, 2015; LITTER; SLODOWICZ, 2017; BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019). De acordo com a literatura, em valores de pH superiores a 4 ocorre a precipitação de Fe^{3+} diminuindo a sua interação com o peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a geração de radicais hidroxila. Quando o pH do meio é inferior a 2,5 a geração de radicais é afetada pela grande concentração de H^+ que pode reagir com os radicais hidroxila presentes no meio formando água (PIGNATELLO, 1992; GALLARD; DE LAAT, 2000; GOGATE; PANDIT, 2004a). De modo geral, meios mais ácidos e básicos favoreceriam reações paralelas de consumo de peróxido de hidrogênio, e conseqüente decréscimo das taxas de produção dos principais radicais oxidantes da reação Fenton (LITTER; SLODOWICZ, 2017).

O efeito da temperatura sobre a eficiência de remoção de poluentes envolvendo POA's que geram radicais oxidantes pelas reações Fenton é inquestionável, visto que a cinética das reações e o equilíbrio são dependentes desta variável. Entretanto, tipicamente o processo Fenton e tipo-Fenton com ferro zero-valente têm sido investigados e conduzidos a temperatura ambiente, basicamente devido ao custo decorrente de uma redução ou incremento da temperatura de grandes massas de efluente. Um incremento de temperatura também tem sido evitado por razões ligadas a eficiência destes métodos, visto que

tradicionalmente foi assumido que o aquecimento da mistura reacional favoreceria um aumento da taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio (GOGATE; PANDIT, 2004a BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019). Neste aspecto em particular, alguns estudos mais recentes compilados por Bello, Raman e Asghar (2019) têm questionado estas conclusões, com evidências experimentais que apontam para um efeito benéfico do incremento da temperatura sobre as taxas de remoção de poluentes por reações Fenton.

3.4 OXIDAÇÃO DE FERRO ZERO-VALENTE: MECANISMO, CINÉTICA E VARIÁVEIS

A compreensão e modelagem do processo tipo-Fenton com ferro zero-valente é dependente da correta descrição da velocidade com que ocorre a formação dos íons ferrosos devido a oxidação do ferro metálico. Conhecendo-se detalhadamente a cinética de formação de íons férrico e ferroso em sistema com ferro zero-valente, é possível incorporar este modelo ao modelo do processo Fenton, obtendo-se assim o modelo para o processo tipo-Fenton com ferro zero-valente.

O ferro zero-valente, devido ao seu baixo potencial padrão de redução ($\sim -0,44$ V) é um redutor relativamente forte quando comparado a substâncias como prótons (0 V), carbonatos, sulfatos, nitratos, oxigênio ($\sim 1,23$ V) e diversos compostos orgânicos. Devido a isto, estas espécies podem promover sua oxidação a Fe^{2+} . Em um sistema aquoso, este fenômeno resulta na "dissolução" do sólido, sendo assim a causa principal da sua corrosão (AGRAWAL; TRATNYEK, 1996; PEREIRA; FREIRE, 2005).

A corrosão do ferro é um processo eletroquímico em que a oxidação do metal é representada pela semi-reação anódica, Reação (R1). A semi-reação catódica associada é dependente do receptor de elétrons, Reações (R27) a (R30). As reações globais de oxidação de ferro metálico apresentadas na seção anterior, Reações (R20) a (R24), indicam que estas espéciesceptoras de elétrons, no contexto do processo tipo-Fenton com ferro zero-valente, são tipicamente o peróxido de hidrogênio, os prótons, o oxigênio e a água (BERGENDAHL; THIES, 2004; NAMKUNG; BURGESS; BREMNER, 2005; FU; DIONYSIOU; LIU, 2014; SEGURA et al., 2015; WANG et al., 2017; SHAO et al., 2020; JIANG et al., 2020).



De fato, observa-se que as Reações (R1) e (R27) combinadas geram a Reação global (R20), as Reações (R1) e (R28) combinadas geram a Reação global (R24), enquanto que as Reações (R21) a (R23) são reações globais de oxidação envolvendo a Reação (R1) e semi-reações catódicas com mais de um receptor de elétrons. Independente do sistema reacional, a literatura confirma o H^+ , a H_2O e o O_2 como clássicos oxidantes de ferro (AGRAWAL; TRATNYEK, 1996; PEREIRA; FREIRE, 2005). Na sequência serão reportados os efeitos destes agentes oxidantes sobre a taxa de corrosão de ferro metálico.

Os ânions gerados nas Reações (R27) a (R30) participam de reações com os íons de ferro gerando os (hidr)óxidos de ferro reportados nas Reações (R31) a (R34) que aderem à superfície não reagida do ferro metálico formando uma camada de passivação que inibe a reatividade do sistema (SCHMUKI, 2002; PEREIRA; FREIRE, 2005; DE SOUZA et al., 2020).



O efeito do pH sobre a taxa de oxidação de ferro e suas ligas é reportado em vários estudos. De modo geral, é bem aceito que abaixo de pH's por volta de 4-5 a redução do pH provoca um aumento exponencial da taxa de corrosão (WHITMAN; RUSSELL, ALTIERI, 1924; GENTIL, 1996; NAMKUNG; BURGESS; BREMNER, 2005; PRAWOTO; IBRAHIM; WAN NIK, 2009; DE SOUZA et al., 2020). De acordo com alguns autores, a razão para este comportamento teria relação com a difusão de oxigênio (WHITMAN; RUSSELL, ALTIERI, 1924), mais especificamente foi sugerido que em condições ácidas a taxa de transporte de oxigênio do seio da solução líquida para a superfície externa da camada de (hidr)óxidos seria

aumentada devido a turbulência provocada pela formação, Reações (R24 e R28), e pelo movimento ascendente das bolhas de hidrogênio para a superfície do líquido. Também se sugeriu que o abaixamento do pH aumentaria a difusividade dos prótons pela camada de passivação, aumentando a concentração de prótons na fase fluida adjacente à superfície do núcleo de ferro não reagido que favoreceria a taxa de oxidação de ferro, assumida como sendo proporcional a concentração de prótons (DE SOUZA et al., 2020). Outros autores sugerem que a taxa de oxidação aumenta em pH's baixos devido a contribuição dos prótons como espécie oxidante, e que nesta condição o oxigênio teria uma participação menor como receptor de elétrons quando comparado à uma condição neutra de pH (GENTIL, 1996). Um aspecto importante da corrosão de ferro em pH's ácidos é que os resultados parecem indicar que em pH's < 4 a concentração de Fe^{2+} é predominante, visto que sua oxidação para íons férricos ocorreria a taxas reduzidas (MORGAN; LAHAV, 2007).

Como mencionado anteriormente, o oxigênio possui potencial padrão de redução relativamente alto quando comparado ao potencial de um próton, e por esta razão o efeito da concentração de oxigênio dissolvido no meio reacional tem um efeito positivo sobre a taxa de oxidação de ferro metálico para íons ferrosos. De fato, por este motivo, mesmo considerando-se a força oxidante dos prótons, existem autores que atribuem a oxidação em pH's ácidos basicamente ao oxigênio, sendo o H^+ um simples facilitador do acesso do oxigênio a superfície não convertida do ferro metálico, como reportado no parágrafo anterior (WHITMAN; RUSSELL, ALTIERI, 1924). Entretanto, em água neutra sem presença de eletrólitos e outros agentes oxidantes, não existe dúvida de que o oxigênio é a espécie responsável pela conversão de ferro zero-valente em íons de ferro, sendo que a taxa de corrosão aumenta linearmente com a concentração de oxigênio para baixas concentrações de O_2 , mas decai a medida que a quantidade de oxigênio dissolvido é incrementada (GENTIL, 1996).

Outro fator que influencia nas taxas de oxidação do ferro zero-valente em meio aquoso é a presença de sais dissolvidos, em particular sais clorados como cloreto de sódio, cloreto de ferro e cloreto de cálcio. Isto ocorre porque íons cloreto são promotores de corrosão puntiforme (por "pits") e corrosão por fendas. Este tipo de corrosão gera micro espaços ácidos nas fendas ou pits, visto que o transporte de elétrons (gerados pela semi-reação anódica) através camada de passivação cria um ambiente carregado positivamente em íons ferrosos que atraem os íons cloreto, cuja

difusividade na camada de passivação é considerada alta. Reações entre Fe^{2+} , Cl^- e H_2O ocorrem, resultando na formação de ácido clorídrico e consequente, bem caracterizado, aumento da corrosão devido ao abaixamento do pH local (HERNANDEZ; ZAPPI; KUO, 2004; MA, 2012).

3.5 CINÉTICA DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO

A oxidação de metais em geral segue modelos de crescimento logarítmico, inverso do logaritmo, parabólico e linear da camada de (hidr)óxidos (ALBINA, 2005; VÉLEZ, 2005, RAMANATHAN, 1997).

Em temperaturas baixas (≤ 400 °C para metais em geral, VÉLEZ, 2005; < 200 °C para ferro ou aços de baixa liga; RAMANATHAN, 1997) e para espessuras da camada de (hidr)óxidos menores ou iguais a aproximadamente 100 nm (VÉLEZ, 2005; ALBINA, 2005), a cinética de crescimento segue um modelo logarítmico ou inverso do logaritmo, Equações (E3.1) e (E3.2), respectivamente, e a etapa controladora de velocidade é o transporte de íons e elétrons através da camada de passivação, sendo a força motriz um campo elétrico ou uma diferença de potencial elétrico devido a diferença de cargas entre as interfaces metal-(hidr)óxido e (hidr)óxido solução. Neste tipo de modelo, a taxa de crescimento do filme é inversamente proporcional ao tempo de reação.

$$X = k_{\log} \cdot \log(t + t_0) + C \quad (\text{E3.1})$$

$$\frac{1}{X} = C - k_{\text{inv}} \cdot \log(t) \quad (\text{E3.2})$$

Entretanto, em temperaturas superiores as citadas e para filmes espessos a cinética de formação da camada de (hidr)óxidos de ferro é tipicamente parabólica, Equação (E3.3), e é determinada pela velocidade com que os íons difundem-se através da camada de passivação tendo como força motriz um gradiente de concentração dos íons entre a superfície interna e externa da camada de passivação (VÉLEZ, 2005, RAMANATHAN, 1997, XU et al., 2012). Neste tipo de modelo, a taxa de crescimento do filme é inversamente proporcional a espessura do filme.

$$X^2 = k_p \cdot t + C \quad (E3.3)$$

O crescimento linear, Equação (E3.4), é tipicamente observado quando a taxa de oxidação é governada pela velocidade de oxidação do metal na superfície não reagida, o que ocorre quando a camada de (hidr)óxidos metálicos depositados sobre a superfície do metal é excessivamente porosa e não-protetiva ou quando os (hidr)óxidos metálicos não estão presentes devido a solubilização no solvente ou a sua remoção por quebra em virtude de estresses internos (VÉLEZ, 2005). Neste tipo de modelo, a taxa de crescimento do filme é constante.

$$X = k_l \cdot t + C \quad (E3.4)$$

Nas Equações (E3.1) a (E3.4) o valor de X representa a espessura ou massa ganha durante o processo de oxidação do filme de óxidos, k a constante da taxa de difusão e C uma constante.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão detalhados os materiais (Seção 4.1), bem como as metodologias experimentais envolvidas nos ensaios cinéticos de oxidação de ferro zero-valente e do processo tipo-Fenton com ferro zero-valente (Seção 4.2), e por último serão apresentados as técnicas analíticas e equipamentos utilizados nas medidas das respostas de interesse (Seção 4.3).

4.1 MATERIAIS

Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (pureza >98,5%, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), citrato de sódio tribásico (pureza 99,0%, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e hidroquinona (pureza 99,0%, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(OH)}_2$) foram adquiridos da empresa Control Lab Com. de Prod. p/ Lab. (São José dos Pinhais, Brasil). Orto-fenantrolina (pureza >99%, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi adquirida da empresa Dinâmica Química Contemporânea (Indaiatuba, Brasil). Cloreto de sódio (pureza >99%, NaCl) foi adquirido da empresa Êxodo Científica (Sumaré, Brasil). Peróxido de Hidrogênio (teor 35,20%, H_2O_2) foi adquirido da empresa Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda. (Suzano, Brasil). Metavanadato de amônio (99,0%, NH_4VO_3) foi adquirido da empresa Química Moderna Indústria e Comércio Ltda. (Barueri, Brasil). Água para preparo de todas as soluções e da mistura reacional foi obtida de um deionizador comercial (Milli-Q, Millipore, Bedford, Estados Unidos). Placas planas de aço carbono (SAE1008, Fe>99,3%) com largura igual a $3,80 \times 10^{-2}$ m e espessura de $0,20 \times 10^{-2}$ m foram utilizadas como fonte de ferro zero-valente. Toda placa reutilizada foi previamente lixada com lixa d'água de gramatura 120 e 240 da marca 3M.

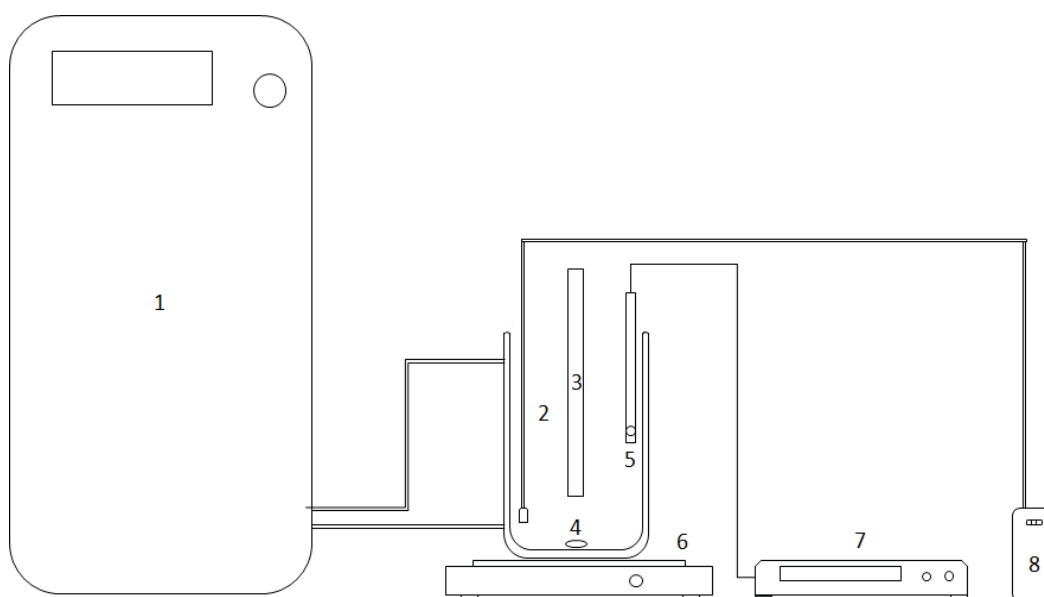
4.2 EXPERIMENTOS CINÉTICOS

Os experimentos cinéticos de oxidação de ferro zero-valente e do processo tipo-Fenton com ferro zero-valente foram realizados em um reator cilíndrico de vidro, com dimensões de $2,1 \times 10^{-1}$ m de comprimento e $5,5 \times 10^{-2}$ m de diâmetro interno. A mistura reacional nas diferentes condições especificadas na TABELA 4.1 foi alimentada no reator contendo uma única placa de aço carbono com comprimento submerso de $10,80 \times 10^{-2}$ m. A fim de minimizar as resistências convectivas ao

transporte de massa de qualquer espécie do seio da fase fluida para a superfície do ferro zero-valente, as placas permaneceram fixas enquanto que a solução foi vigorosamente agitada com o uso de uma barra cilíndrica revestida de teflon e um agitador magnético (modelo MS500, Intllab, Guangdong, China). Todos os ensaios (de oxidação de Fe^0 e investigação do processo tipo-Fenton com Fe^0) foram conduzidos a 25 °C, com controle da temperatura da mistura reacional feito por meio de recirculação de água, proveniente de um banho ultratermostático (modelo SL152/10, SOLAB, Piracicaba, Brasil), pela camisa externa do reator.

A FIGURA 4.1 apresenta esquematicamente o aparato utilizado nos ensaios cinéticos. Para os experimentos com ausência de oxigênio, a bomba responsável pela injeção de ar no sistema foi substituída por um cilindro pressurizado de nitrogênio de modo que a vazão de nitrogênio e de ar fossem a mesma.

FIGURA 4.1 - ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: 1: Banho termostático; 2: Aeração do sistema; 3: Barra de ferro; 4: Agitador magnético; 5: Eletrodo de medição de pH e ORP; 6: Base magnética de agitação; 7: pHmetro; 8: Bomba para alimentação de ar, ou cilindro de nitrogênio

No estudo da cinética de oxidação de ferro zero-valente (corridas 1 a 12 da TABELA 4.1) consideraram-se como fatores importantes o pH inicial, a concentração de oxigênio e de íons cloreto. O planejamento experimental relativo a esta etapa foi inicialmente concebido para variação de quatro níveis da primeira variável, e dois níveis das duas demais, o que implicaria em um total de 16 experimentos (isto é,

$4^1 \times 2^1 \times 2^1$). Entretanto, como pode-se observar na TABELA 4.1, optou-se por não conduzir os experimentos na ausência de oxigênio e com a presença de íons cloreto. Estes experimentos, além de incrementarem em 1/3 o número total de ensaios a serem realizados, teriam utilidade limitada para o propósito de entendimento da dinâmica de oxidação de ferro zero-valente. Neste ponto, cabe destacar que os experimentos sem oxigênio e sem íons cloreto (corridas 1 a 4) são importantes porque nestas condições a camada de passivação (de óxidos e hidróxidos de ferro) seria teoricamente inexistente. Assim, os dados gerados nestas circunstâncias podem ser úteis para a compreensão da cinética de oxidação quando o fenômeno não é governado pelo transporte de prótons pela camada de passivação (visto que a camada não existe), isto é, quando a cinética é controlada pela reação na superfície. Esta reação pode ser de transferência de carga catalisada por prótons (DE SOUZA *et al.*, 2020), ou simplesmente uma reação heterogênea entre ferro zero-valente e prótons.

Na etapa de investigação da cinética do processo tipo-Fenton com ferro zero-valente foram conduzidos experimentos em apenas duas diferentes condições de operação (corridas 13 e 14 da TABELA 4.1). Estas corridas são basicamente repetições dos ensaios com pH inicial igual a 3, com oxigênio e sem cloreto de sódio (corrida 7), mas com a adição de diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio. O propósito do H_2O_2 é desencadear as reações Fenton, responsáveis pela produção dos radicais oxidantes hidroxila, superóxido e hidroperoxila. Essencialmente, o objetivo destes ensaios é verificar se um futuro modelo que descreva quantitativamente a geração de íons ferrosos, quando inserido em um modelo detalhado para o processo tipo-Fenton, seria capaz de descrever de forma direta ou indireta (pela medida de diferentes espécies reagentes) a cinética de formação de radicais hidroxila e hidroperoxila (DE SOUZA *et al.*, 2020). Cabe esclarecer que faz pouco sentido nesta etapa conduzir experimentos com peróxido de hidrogênio nas condições 1 a 4 da TABELA 4.1 pois não é convencional tratar efluentes com processo tipo-Fenton previamente desaerados. No que se refere à realização de ensaios cinéticos do processo tipo-Fenton com Fe^0 em pH's diferentes de 3, salienta-se que apesar desta variável reconhecidamente afetar a formação dos referidos radicais oxidantes (LITTER; SLODOWICZ, 2017), em pH's ligeiramente diferentes de 3 este efeito decorre majoritariamente (pelo menos no caso do processo tipo-Fenton com Fe^0) devido a maior ou menor velocidade de formação de

Fe^{2+} que pretende-se que seja estimada corretamente pelo modelo que descreverá a corrosão. Uma justificativa adicional relevante para a escolha do pH 3, evidenciada no Capítulo de "Revisão Bibliográfica", é que este é considerado o pH ótimo do processo Fenton (TANG; CHEN, 1996; LITTER; SLODOWICZ, 2017).

Ainda sobre as corridas 13 e 14, é fundamental ressaltar que as concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio foram definida pela Equação (E4.1), visto que vários estudos anteriores tem estabelecido que a razão ótima entre a concentração inicial de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio é aproximadamente entre 0,02 e 0,2 (ex., CAMACHO et al., 2020), como mencionado anteriormente

$$0,02-0,2 = \frac{\overline{[\text{Fe}^{2+}]}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = \frac{(\int_0^t [\text{Fe}^{2+}] dt)/t}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} \quad (\text{E4.1})$$

TABELA 4.1 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS CINÉTICOS DE OXIDAÇÃO DE FERRO ZERO-VALENTE (CORRIDAS 1 A 12) E RELATIVOS AO PROCESSO TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE (CORRIDAS 13 E 14). T=25°C.

Corrida	pH ₀	[O ₂] ₀ (ppm)	[NaCl] ₀ (mol.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] ₀ x10 ³ (mol.L ⁻¹)
1	2,0	~0 ⁽¹⁾	0	0
2	2,5	~0 ⁽¹⁾	0	0
3	3,0	~0 ⁽¹⁾	0	0
4	4,0	~0 ⁽¹⁾	0	0
5	2,0	>0 ⁽²⁾	0	0
6	2,5	>0 ⁽²⁾	0	0
7	3,0	>0 ⁽²⁾	0	0
8	4,0	>0 ⁽²⁾	0	0
9	2,0	>0 ⁽²⁾	1,71x10 ⁻¹	0
10	2,5	>0 ⁽²⁾	1,71 x10 ⁻¹	0
11	3,0	>0 ⁽²⁾	1,71 x10 ⁻¹	0
12	4,0	>0 ⁽²⁾	1,71 x10 ⁻¹	0
13	3,0	>0 ⁽²⁾	0	>0 ⁽³⁾
14	3,0	>0 ⁽²⁾	0	>0 ⁽⁴⁾

FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: (1) média aritmética dos valores de O₂ medidos pelo oxímetro durante os experimentos após processo de desoxigenação; (2) média aritmética dos valores de O₂ medidos pelo oxímetro durante os experimentos; (3) definida pela Equação (3.1) para β=0,1; (4) definida pela Equação 3.1 para β=0,05.

Os diferentes pH's iniciais da mistura reacional reportados na TABELA 4.1 foram obtidos por adição de ácido sulfúrico à solução. Para a oxigenação do meio reacional nos experimentos com concentrações iniciais de oxigênio próximas a saturação, ar a pressão atmosférica e uma vazão constante de $1,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ foi diretamente bombeado (bomba HR-28, Hong Ri, China) na extremidade de uma base porosa localizada no fundo do reator. A fim de assegurar que a mistura reacional se encontrava inicialmente saturada em oxigênio, o volume de água utilizado em cada ensaio foi preliminarmente borbulhado por ar atmosférica na vazão anteriormente citada por um tempo de 15 min.

O objetivo do difusor poroso foi reduzir o tamanho de bolhas, aumentar a área interfacial gás-líquido e promover uma distribuição uniforme de gás ao longo da seção transversal do reator.

Os ensaios teoricamente sem oxigênio, mas que na prática envolveram concentrações próximas a de solubilidade do O_2 em água a temperatura de ebulição a pressão atmosférica, demandaram uma etapa preliminar de desaeração/desoxigenação. O método de desaeração empregado foi físico, e consistiu no aquecimento da mistura reacional a 97°C por 8 minutos na ausência de qualquer reagente e sem ferro zero-valente, seguido do armazenamento em Erlenmeyer devidamente vedado evitando assim a entrada de ar. O aumento da temperatura e a redução da pressão parcial de oxigênio no meio, contribuem para a redução da solubilidade do mesmo na água e são medidas extensivamente utilizadas para desaeração. Após o resfriamento sob atmosfera inerte, o volume de água utilizado em cada ensaio foi preliminarmente borbulhado por nitrogênio a $1,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ por um tempo de 15 min, os reagentes foram adicionados e a mistura reacional foi mantida sob constante borbulhamento de N_2 . Em todos os casos, o nitrogênio foi alimentado a partir de um cilindro pressurizado diretamente na extremidade da mesma base porosa anteriormente reportada, localizada no fundo do reator.

Nos ensaios de oxidação de ferro zero-valente (corridas 1 a 12 da TABELA 4.1) foram realizadas as medidas das seguintes respostas de interesse: concentração de íons ferrosos e férricos, pH, potencial de oxidação/redução (ORP), oxigênio dissolvido e espessura da camada de (hidr)óxidos de ferro. Para obtenção destes dados, foram coletadas alíquotas do meio reacional em intervalos de 5 minutos até os 15 primeiros minutos após a imersão da barra de ferro na solução

reacional. Em seguida, foram adotados intervalos de 15 minutos até 3 horas de reação. Com o objetivo de evitar uma redução elevada do volume reacional pela retirada das alíquotas, o procedimento foi dividido em 3 bateladas, sendo que na primeira e segunda batelada foi realizada a coleta de 5 alíquotas e na terceira a coleta de 4 alíquotas.

Com exceção da última resposta, as corridas referentes a investigação da cinética do processo tipo-Fenton com ferro zero-valente (corridas 13 e 14 da TABELA 4.1) envolveram a determinação das variáveis já citadas, com o adicional monitoramento da cinética de consumo de peróxido de hidrogênio. Nestes experimentos foram coletadas alíquotas a cada 5 minutos até que se totalizassem 2 horas de reação. Com o intuito de evitar redução significativa do volume reacional, estes experimentos foram realizados em 2 bateladas de 1 hora.

As medidas das concentrações de oxigênio dissolvido foram realizadas (corridas 3, 5 a 8 da TABELA 4.1) em intervalos de 5 minutos até um tempo de reação igual a 75 minutos.

As medidas das espessuras das camadas de passivação foram realizadas em experimentos conduzidos em diferentes pH's iniciais em solução saturada de oxigênio e sem cloreto de sódio (corridas 5 a 8 da TABELA 4.1), De forma análoga, medidas de espessura foram também realizadas em pH inicial igual a 3 em solução desoxigenada e na ausência de NaCl (corridas 3 TABELA 4.1). Para cada uma das condições reacionais foram utilizadas 05 barras diferentes com as mesmas dimensões da barra utilizada nos experimentos cinéticos para determinação de concentrações de ferro, sendo realizados medidas de espessura nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 75 minutos.

As placas de ferro removidas do reator após 75 min de reação nas condições das corridas 3, e 5-8 da TABELA 4.1, assim como uma placa no tempo zero de reação foram submetidas a medidas de espessura da camada de passivação.

4.3 MÉTODOS/EQUIPAMENTOS PARA DETERMINAÇÃO DAS RESPOSTAS DE INTERESSE

A metodologia de determinação de Fe^{2+} e Fe^{3+} foi fundamentada na reação de complexação entre Fe^{2+} e *o*-fenantrolina, conforme metodologia APHA-3500

(1995). A determinação do teor de Fe^{2+} é direta, enquanto que a concentração de Fe^{3+} é determinada indiretamente pela diferença das concentrações de ferro total e Fe^{2+} após a redução com hidroquinona. Em ambos os casos, os íons reagem com a o-fenantrolina formando um composto com coloração intensa que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível.

Para a determinação das concentrações de íons de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) foram realizadas leituras da absorbância das alíquotas no comprimento de onda de 508 nm em um espectrofotômetro (UV-1100, Pró-Análise, Porto Alegre, Brasil). A partir destas medidas e empregando-se uma curva de calibração construída com soluções padrão de sulfato ferroso amoniacal foi possível determinar as concentrações dos referidos íons de ferro. Sulfato ferroso amoniacal, e todos os demais sólidos necessários, tiveram suas respectivas massas determinadas por uma balança de precisão (modelo AG200, Gehaka, São Paulo, Brasil).

No caso do pH e ORP, as medidas foram feitas diretamente com um pHmetro (modelo 86505, Az Instrument, Taichung, Taiwan, China). A determinação de oxigênio dissolvido foi realizada com sonda comercial de oxigênio dissolvido (modelo 8403, Az Instrument, Taichung, Taiwan, China), que permite leitura direta desta propriedade da mistura reacional.

Estudos indicam que a espessura da camada oxidada pode ser determinada pela utilização de técnicas como microscopia de força atômica (BERNAL, BONILLA, 2012; WANG, et al. 2019), elipsometria e perfilometria (KOTENEV, 2003). No presente estudo a espessura da camada de passivação foi determinada pelo uso de um perfilômetro (modelo DektakXT, Bruker). O equipamento possui uma ponta de 2,5 μm de raio que no presente caso percorreu uma distância de 250 μm sobre a superfície da amostra gerando medidas de relevo do material. Para cada placa submetida a esta análise foram realizadas em torno de 10 varreduras em pontos diferentes da mesma, sendo identificadas em cada uma destas varreduras picos que representassem a distância entre a ponta do perfilômetro e a linha média da superfície. Os valores das espessuras reportadas neste trabalho foram definidos pela média aritmética dos valores medidos.

A caracterização da camada de passivação foi realizada utilizando a técnica de Difractometria de raios X. Para esta análise foi utilizado o difratômetro de raios X marca Shimadzu XRD-6000, radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, corrente 30 mA, tensão 40 kV com velocidade de varredura de $1,5^\circ.\text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$. As identificações

das estruturas cristalinas foram realizadas utilizando o programa Search Match (Crystallographica Search-Match Version 2, 1, 1, 1) e o banco de dados JCPDS.

As medidas de concentração de peróxido de hidrogênio foram obtidas por espectrofotometria com leituras de absorvância das alíquotas a 446 nm (UV-1100, Pró-Análise, Porto Alegre, Brasil), após prévio tratamento das mesmas com metavanadato de amônio (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). De forma análoga as análises de ferro, neste caso também foi necessária a construção de uma curva de calibração de absorvância em função de concentrações conhecidas de soluções aquosas de peróxido de hidrogênio.

5 RESULTADOS

O primeiro conjunto de experimentos objetivou a investigação da influência do pH inicial, saturação de oxigênio e a presença ou não de íons cloreto no meio reacional no processo de oxidação de ferro zero-valente. Os resultados obtidos nesta etapa estão apresentados na subseção 5.1.

O segundo conjunto de experimentos, apesar de também ser caracterizado como um processo de oxidação do ferro, foi tratado separadamente devido ao fato de que a presença de peróxido de hidrogênio ocasiona subconjunto adicional de reações Fenton, provocando alterações do comportamento cinético do sistema reacional. Em particular este conjunto de experimentos tinha por objetivo a investigação da influência de peróxido de hidrogênio na cinética de formação de íons férrico e ferroso em um processo tipo-Fenton com ferro zero-valente. Os resultados obtidos nesta etapa estão apresentados na subseção 5.2.

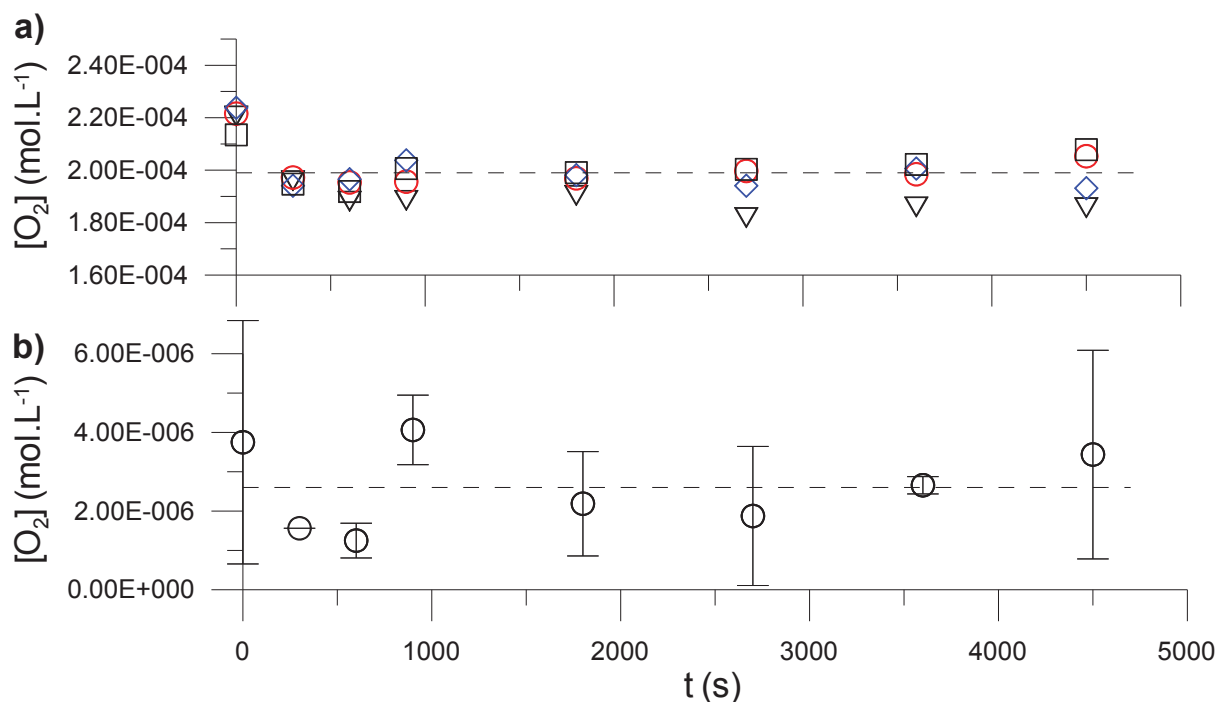
5.1 OXIDAÇÃO DE FERRO ZERO-VALENTE

No estudo da oxidação do ferro zero-valente foram investigadas as influências do pH inicial, saturação de oxigênio no meio reacional e presença de íons cloretos obtidos pela adição de cloreto de sódio em uma concentração de $1,71 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Conforme apresentado na Seção 4.2 a oxigenação do meio reacional foi realizada por meio de borbulhamento de ar e a desoxigenação por meio do aquecimento da solução a ser utilizada como fase fluida durante os experimentos. A concentração de saturação de oxigênio em água pura a 25°C e a pressão atmosférica é reportada por vários autores, como por exemplo EWRI (1893) ($2,58 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), Fiorucci e Filho (2005) ($2,70 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) e Connell (1997) ($2,53 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

No presente estudo, a concentração de oxigênio dissolvido na mistura reacional foi medida em diferentes tempos nas condições definidas na FIGURA 5.1.

FIGURA 5.1 - CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL EM CONDIÇÕES DE SATURAÇÃO DE OXIGÊNIO (a) E CONDIÇÕES DE DESOXIGENAÇÃO (b); T=25°C.



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: FIGURA a: Triângulos: pH2,0; Círculos: pH2,5; Losangos: pH3,0; Quadrados: pH4,0; FIGURA b: pH3,0; Linhas pontilhadas: Média aritmética de todos os pontos.

Os resultados da FIGURA 5.1a na situação de borbulhamento de ar no meio reacional revelam um valor médio de concentração de oxigênio dissolvido da ordem de $1,99 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹. A diferença em relação aos resultados da literatura reportados anteriormente é atribuída a diferença de pressão atmosférica, que nas condições investigadas nesta dissertação é da ordem de 0,86 a 0,90 atm (RODRIGUES et al., 2010; GUEDES et al., 2016). De fato, aplicando-se a lei de Henry (com constante de Henry da literatura a 25°C) para estimativa da concentração de oxigênio dissolvido na faixa de pressão investigada, obtém-se um valor que é aproximadamente igual ao valor médio medido (i.e., $2,2 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹) e idêntico ao valor inicial reportado na FIGURA 5.1a. O pequeno e rápido decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido é atribuído ao consumo desta espécie nas reações de oxidação de ferro metálico e de íons ferrosos.

Em relação aos valores de oxigênio dissolvido na solução quando do borbulhamento de nitrogênio, o valor médio observado de $2,6 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ está entre zero e a incerteza de medida do oxímetro (1,5% da resolução superior de medida

igual a $19,99 \text{ mg.L}^{-1}$, isto é, $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ ou $9,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). Este fato evidencia que a quantidade de oxigênio dissolvido no meio reacional está abaixo do limite de detecção acurada do medidor, podendo ser considerada desprezível.

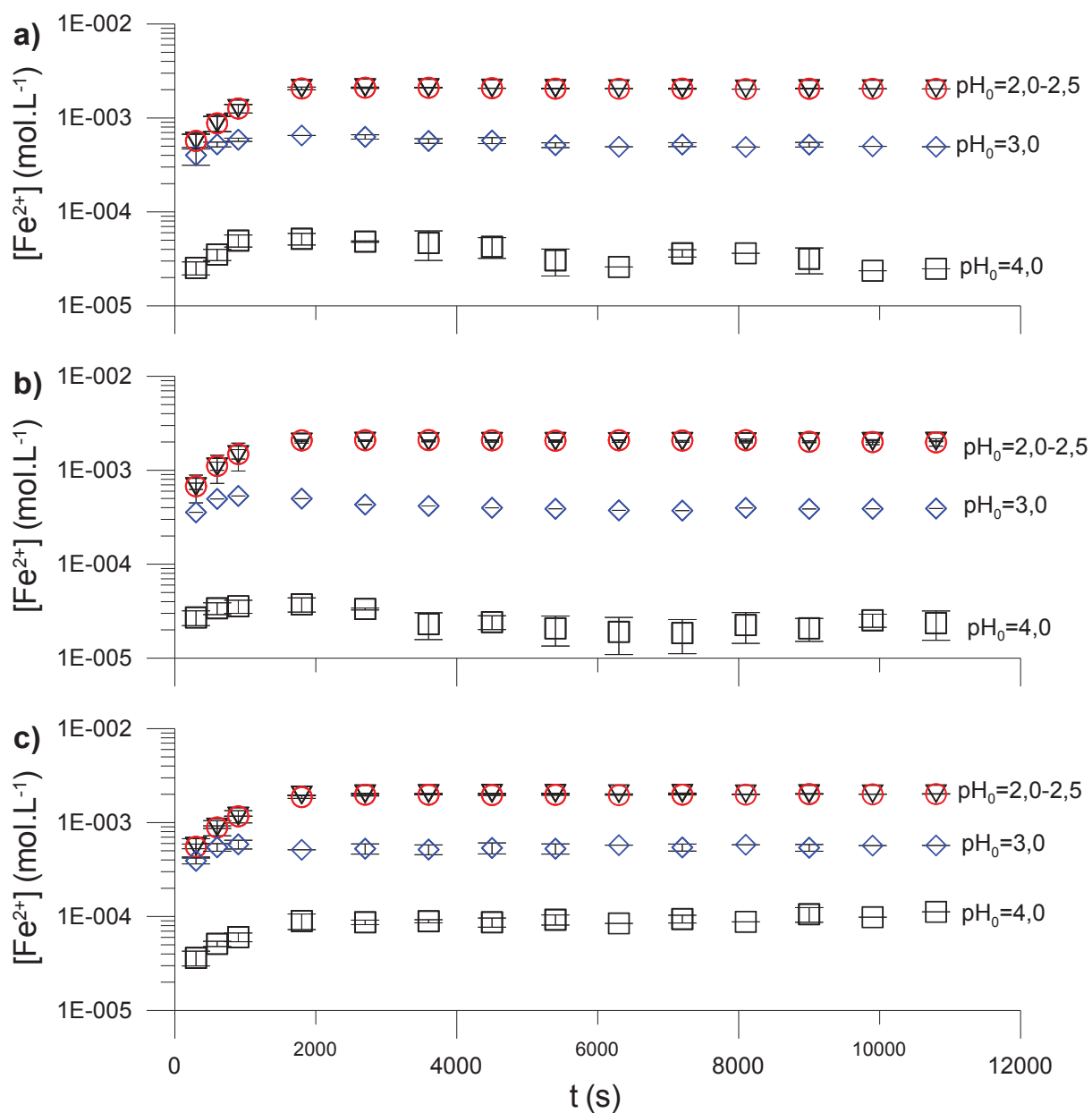
As concentrações de íons ferrosos gerados durante o processo oxidativo nos diferentes pH's iniciais estudados e nas diferentes condições de saturação de oxigênio e concentração de sal são representadas na FIGURA 5.2. Em todos os casos considerados nesta figura (corridas 1 a 12 da TABELA 4.1), observa-se um crescimento aproximadamente linear da concentração de íons ferros nos instantes iniciais de reação ($< 900 \text{ s}$), seguido de uma diminuição da taxa de oxidação até um valor aproximadamente constante. A TABELA 5.1 apresenta as concentrações médias de Fe^{2+} após atingido o platô evidenciado a partir dos dados cinéticos obtidos entre aproximadamente 1800 s e 10800 s .

TABELA 5.1 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE Fe^{2+} APÓS ATINGIDA TAXA DE OXIDAÇÃO CONSTANTE NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 1 A 12 DA TABELA 4.1; $T=25^\circ\text{C}$

$[\text{O}_2]$ (mol.L^{-1})	$[\text{NaCl}]_0$ (mol.L^{-1})	pH ₀	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mol.L^{-1})	Corrida
$2,60 \times 10^{-6} \pm 8 \times 10^{-7}$	0,0	2,0	$2,06 \times 10^{-3} \pm 1,50 \times 10^{-5}$	1
		2,5	$1,89 \times 10^{-3} \pm 1,0 \times 10^{-4}$	2
		3,0	$5,46 \times 10^{-5} \pm 2,8 \times 10^{-5}$	3
		4,0	$3,81 \times 10^{-5} \pm 5,6 \times 10^{-6}$	4
$1,99 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-3}$	0,00	2,0	$2,02 \times 10^{-3} \pm 1,3 \times 10^{-5}$	5
		2,5	$2,06 \times 10^{-3} \pm 2,9 \times 10^{-5}$	6
		3,0	$4,04 \times 10^{-4} \pm 3,6 \times 10^{-5}$	7
		4,0	$2,44 \times 10^{-5} \pm 3,3 \times 10^{-6}$	8
$1,99 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-3}$	$1,71 \times 10^{-1}$	2,0	$2,02 \times 10^{-3} \pm 1,3 \times 10^{-5}$	9
		2,5	$1,97 \times 10^{-3} \pm 2,2 \times 10^{-5}$	10
		3,0	$5,41 \times 10^{-4} \pm 2,2 \times 10^{-5}$	11
		4,0	$9,29 \times 10^{-5} \pm 5,4 \times 10^{-6}$	12

FONTE: O autor (2021).

FIGURA 5.2 -CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE Fe^{2+} NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 1 A 4 (a), CORRIDAS 5 A 8 (b) E CORRIDAS 9 A 12 (c) DA TABELA 4.1.



FONTE: O autor (2021).

LEGENDA: Triângulos: $\text{pH}_0=2,0$; Círculos: $\text{pH}_0=2,5$; Losangos: $\text{pH}_0=3,0$; Quadrados: $\text{pH}_0=4,0$; Símbolos: valores médios; Barras de erro: desvio padrão amostral.

O rápido incremento inicial da concentração de íons ferrosos é atribuído a reação global heterogênea (dada pela soma das semi-reações de oxidação de ferro metálico e redução de aceptores de elétrons). Entretanto, à medida que a reação ocorre, produtos sólidos são formados e aderem-se à superfície do ferro metálico, o que possivelmente, faz com que a taxa de transporte de espécies responsáveis pela oxidação e formação da camada de passivação, que a esta altura governa a

cinética, diminua a velocidade de formação de íons ferrosos até um valor praticamente desprezível em longos tempos de reação.

O ligeiro decréscimo da concentração de íons ferrosos em longos tempos reacionais, mais evidente em pH's elevados, pode ser atribuído ao possível consumo de Fe^{2+} para formação de hidróxido ferroso simplificada representado pela Reação (R31) ou à sua oxidação para Fe^{3+} , Reação (R35) (CHEN et al, 2014).



Durante os experimentos cinéticos, foi observado um crescimento de uma turbidez amarelada da fase fluida do meio reacional, bem como o depósito de um sólido amarelado/castanho na superfície das barras de ferro. Conforme reportado por Chen et al (2014), esta turbidez do meio e o depósito na superfície metálica pode ser ocasionada pela precipitação de hidróxido férrico gerado pela reação entre o hidróxido ferroso e o oxigênio presente no meio, Reação (R36).



De fato, para os experimentos realizados em condições com saturação de oxigênio (corridas 5 a 12 da TABELA 4.1), foram observadas maiores turbidez e maiores depósitos sobre a superfície metálica do que quando comparados com as corridas em ausência de oxigênio (corridas 1 a 4 da TABELA 4.1). Na Seção 5.3 é apresentada uma imagem da placa de ferro após os experimentos que ilustram esta situação.

Salvo os experimentos em pH inicial de 2 e 2,5, o incremento do pH inicial resultou em uma redução na taxa de oxidação do Fe^0 , o que está em sintonia com evidências reportadas por diversos autores (WHITMAN; RUSSELL, ALTIERI, 1924; GENTIL, 1996; NAMKUNG; BURGESS; BREMNER, 2005; PRAWOTO; IBRAHIM; WAN NIK, 2009; DE SOUZA et al., 2020).

De acordo com Gentil (1996), a taxa de oxidação aumenta em pH's baixos devido a contribuição dos prótons como espécie oxidante, sendo menor a participação do oxigênio como receptor de elétrons. Comparando-se as concentrações de íons ferrosos em mesmo pH inicial e ausência de cloreto de sódio, mas em distintas condições de concentração de oxigênio, observam-se diferenças

que não são tão expressivas quanto às aquelas em pH's iniciais diferentes. Nota-se também que a contribuição do oxigênio dissolvido no meio reacional torna-se mais expressiva em pH's mais elevados, quando a concentração de prótons é menor. Ambas as evidências, dão suporte as alegações de Gentil (1996).

Quanto a presença de íons cloreto no meio reacional, era de se esperar que a presença destes proporcionassem uma maior oxidação do Fe^0 devido a corrosão puntiforme ou por fendas. Contudo para os pH's 2,0 e 2,5 não foi observada um aumento destas concentrações, sendo apenas mais expressivas em pH's mais elevados. Estes resultados indicam que, analogamente a saturação de oxigênio, a contribuição do pH inicial nas taxas de oxidação é significativamente maior do que a presença de íons cloreto.

A partir do apresentado observa-se que a influência do pH inicial nas taxas de oxidação do ferro é mais expressiva que a presença de oxigênio e íons cloreto no meio reacional, contudo ressalta-se a necessidade de estudos mais aprofundados sobre a influência destas variáveis no modelo de oxidação do Fe^0 a Fe^{2+} de modo que sejam descritas as cinéticas em todos os tempos de reação.

5.2 pH E ORP EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL

Nos experimentos cujo objetivo foi a investigação da cinética de oxidação do ferro zero-valente em diferentes condições, foram efetuadas medições da variação do pH e da ORP em função do tempo reacional. A importância do monitoramento do pH é justificada pela influência direta que o H^+ tem no processo de oxidação do ferro. O Potencial de Oxidação/Redução (ORP), por sua vez, é um indicativo da facilidade com que os átomos de ferro perdem elétrons, ou da concentração de aceptores de elétrons no meio reacional (Gentil, 1996).

Na presente dissertação foram realizadas as medidas do pH e ORP durante o tempo reacional. Nas condições experimentais das corridas 1 a 12 da TABELA 4.1 foram observados comportamentos semelhantes, ocorrendo um aumento do pH e uma redução da ORP com o passar do tempo reacional.

Conforme reportado por Agrawal e Tratnyek (1996) e Pereira e Freire (2005) a corrosão do ferro é um processo eletroquímico em que a oxidação do metal é representada pela semi-reação anódica na qual ocorre a oxidação do Fe^0 a íons ferrosos, Reação (R1).

A semi-reação catódica associada dependente do receptor de elétrons disponível no meio. Em meio aquoso ácido e em ausência de oxigênio as substâncias aceptoras de elétrons disponíveis são a água e o H^+ que são reduzidas a OH^- e H_2 , respectivamente, Reações (R28 e R30). As reações globais dadas pelas combinações da semi-reação anódica com as semi-reações catódicas podem ser expressas pelas Reações (R37 e R38).

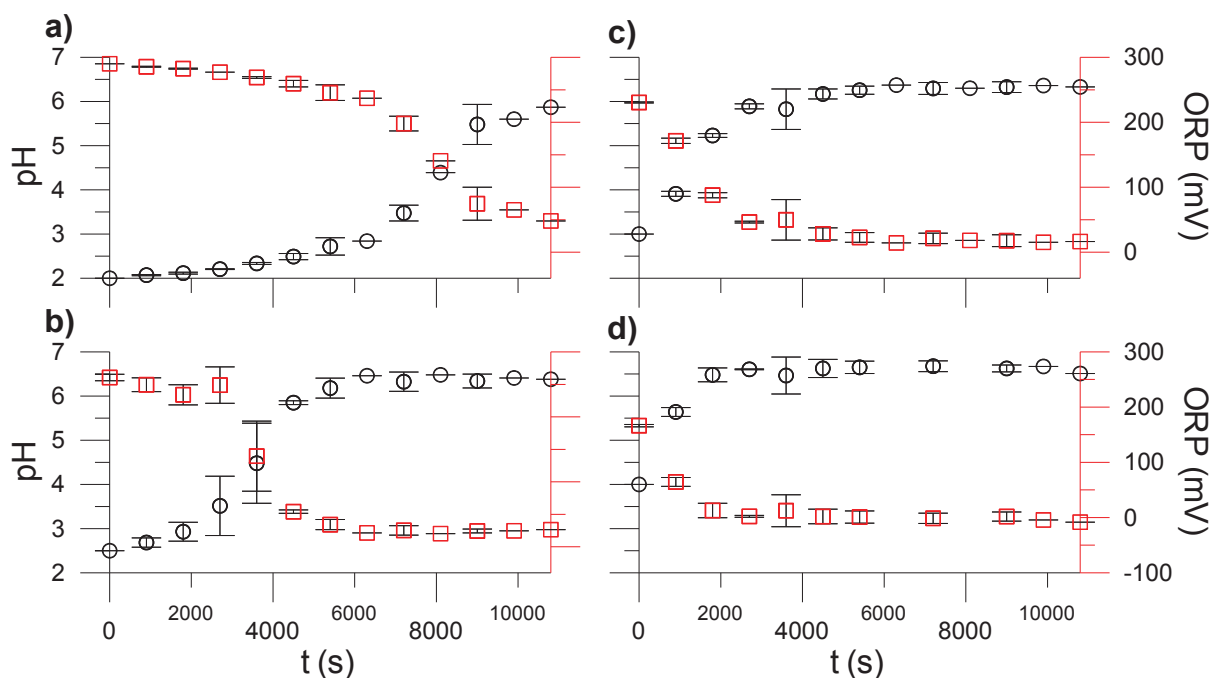


Sendo o sistema não tamponado, a presença de OH^- no seio da fase fluida proporciona o aumento do pH do meio reacional conforme observado pelos resultados apresentados pelas FIGURAS 5.3 a 5.5. A redução da ORP é associada a redução dos aceptores de elétrons disponíveis sendo que a sua redução representa a redução da capacidade oxidante do meio sobre o ferro imerso. A FIGURA 5.3 apresenta os valores de pH e ORP medidos durante os experimentos nas condições das corridas 1 a 4 da TABELA 4.1.

Os resultados apresentados indicam que o aumento do pH inicial até aproximadamente 3,0 é mais lento. Entre o 3,0 e aproximadamente 6, a taxa de aumento do pH é maior sendo reduzida novamente após atingidos valores próximos de 6.

De forma análoga, os valores da ORP se reduziram mais lentamente em pH's iniciais mais baixos. Estes resultados corroboram com o apresentado anteriormente, visto que, nas condições experimentais destas corridas, os aceptores de elétrons disponíveis são o H^+ e a água, sendo assim quanto maior a concentração de H^+ , menores são os pH's e o potencial oxidante do meio.

FIGURA 5.3 - VALORES DE pH E ORP EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 1 A 4 DA TABELA 4.1



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Círculos: pH; Quadrados: ORP; a: Corrida 1; b: Corrida 2; c: Corrida 3; d: Corrida 4;
Símbolos: valores médios; Barras de erro: desvio padrão amostral.

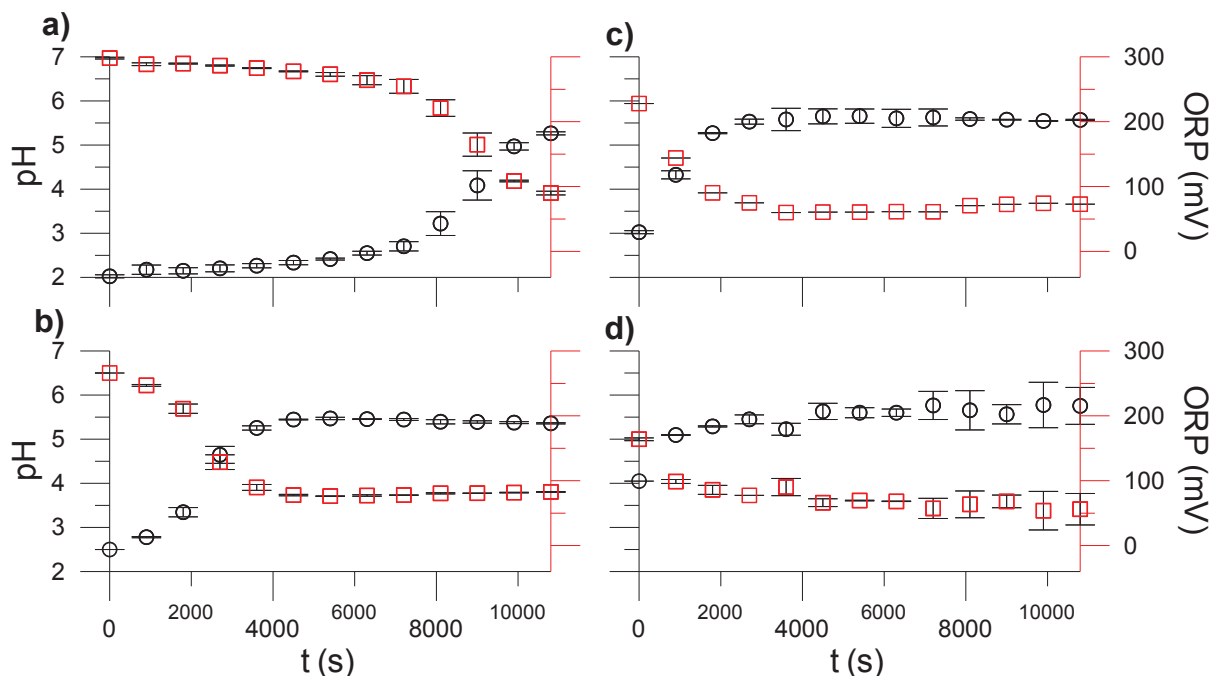
Em sistemas com presença de oxigênio e em meio ácido, tem-se disponível como aceptor de elétrons o oxigênio dissolvido. A semi-reação catódica que envolve o O_2 também promove a geração de OH^- , Reação (R23). Em paralelo a oxidação do Fe^0 , o oxigênio dissolvido pode também ser um aceptor de elétrons disponíveis, promovendo a formação de O_2^- que reagem com os íons Fe^{2+} formando FeO , Reações (R29 e R33).

A FIGURA 5.4 apresenta os resultados da variação de pH e ORP em função do tempo reacional nas condições experimentais das corridas 5 a 8 da TABELA 4.1. De forma análoga ao comportamento do pH e ORP nos experimentos com ausência de oxigênio, observa-se um incremento do pH e uma redução da ORP mais lentos em condições de pH's iniciais mais baixos.

Hernandez et. al. (2004) relata que em presença de sais clorados a oxidação do ferro é favorecida, sendo assim responsáveis pela maior disponibilidade de elétrons para os aceptores presentes no meio reacional resultando na geração de OH^- pelas reações citadas anteriormente. O crescimento do pH e a Redução da

ORP nos experimentos cinéticos nas condições das corridas 9 a 12 da TABELA 4.1 são representados pela FIGURA 5.5.

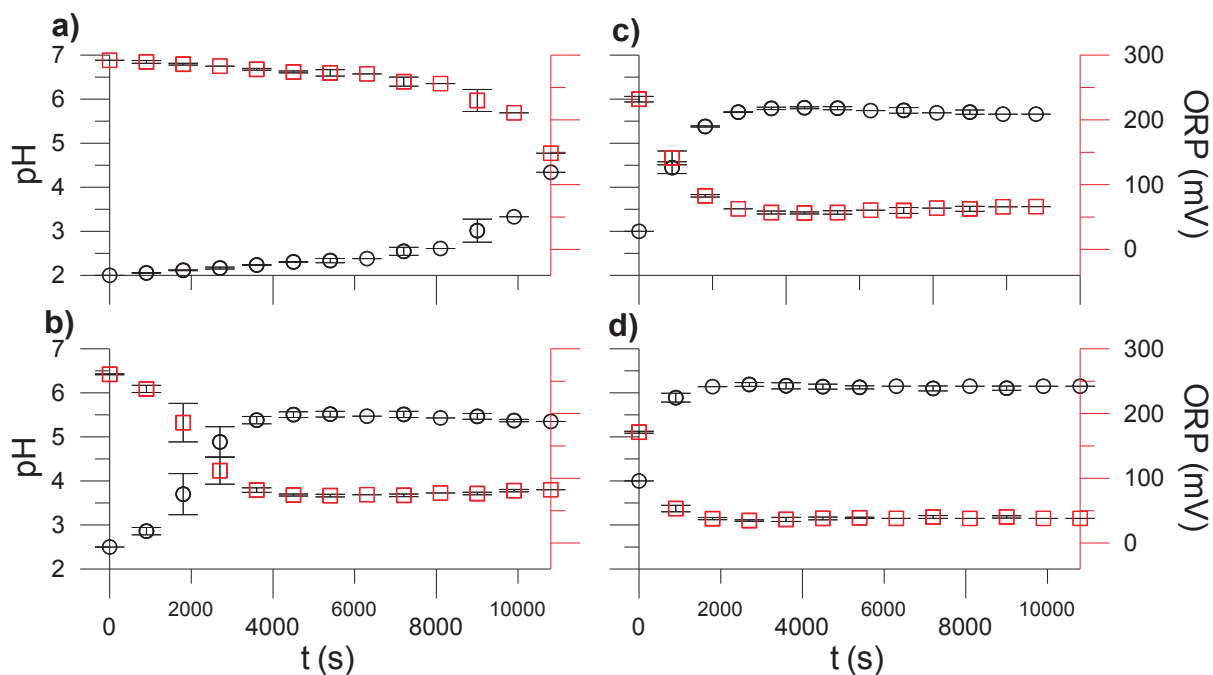
FIGURA 5.4 - VALORES DE pH E ORP EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 5 A 8 DA TABELA 4.1



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Círculos: pH; Quadrados: ORP; a: Corrida 5; b: Corrida 6; c: Corrida 7; d: Corrida 8; Símbolos: valores médios; Barras de erro: desvio padrão amostral.

FIGURA 5.5 - VALORES DE pH E ORP EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 9 A 12 DA TABELA 4.1

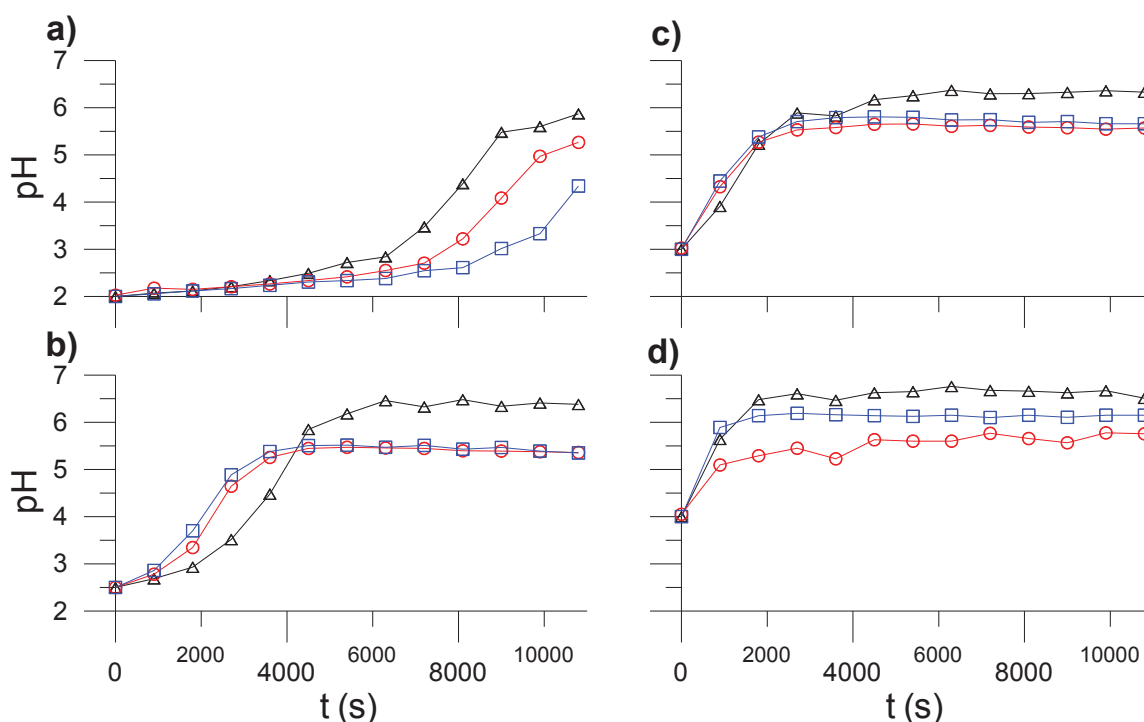


FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Círculos: pH; Quadrados: ORP; a: Corrida 9; b: Corrida 10; c: Corrida 11; d: Corrida 12;
Símbolos: valores médios; Barras de erro: desvio padrão amostral.

A FIGURA 5.6 apresenta um comparativo da variação do pH em diferentes condições experimentais para cada um dos pH's iniciais estudados. Observa-se que, para as quatro condições de pH's iniciais diferentes, o crescimento do pH foi superior nos experimentos com ausência de receptores de elétrons diferentes do H^+ e água, ou seja, com ausência de oxigênio e sal.

FIGURA 5.6 – COMPARATIVO DOS VALORES DE pH NAS DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO, CLORETO DE SÓDIO NOS DIFERENTES pH's INICIAIS ESTUDADOS.



FONTE: O autor (2021).

LEGENDA: Triângulos: Ausência de oxigênio dissolvido e íons cloreto; Círculos: Presença de oxigênio dissolvido e ausência de íons cloreto; Quadrados: Presença de oxigênio dissolvido e íons cloreto; a: $pH_0=2,0$; b: $pH_0=2,5$; c: $pH_0=3,0$; d: $pH_0=4,0$; Símbolos: valores médios; Barras de erro: desvio padrão amostral.

Conforme apresentado na Seção 5.2 desta dissertação, em um mesmo pH inicial, mas diferentes condições de saturação de oxigênio, foram obtidos dados que indicam que a camada de material depositado na superfície do ferro metálico é praticamente nula em condições de desoxigenação. Este resultado corrobora com o comportamento do pH em função do tempo reacional reportado na FIGURA 5.6, na

qual observa-se que o incremento no pH é mais significativo em condições de ausência de oxigênio.

Quanto maior a camada passivante, maior é a resistência ao transporte de elétrons da superfície do ferro metálico para o seio da fase fluida, sendo assim menor é a oxidação deste e, conseqüentemente, menor o incremento do pH.

5.3 ESPESSURA DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO

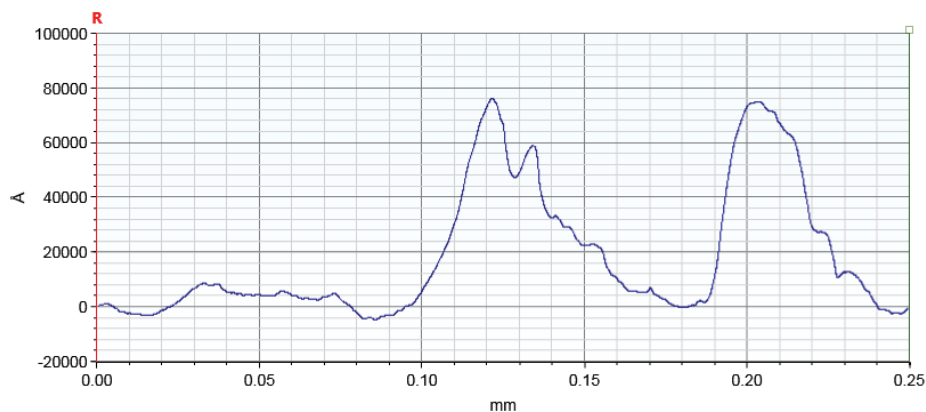
Conforme reportado na Seção 4.3 deste trabalho, a medida da espessura da camada de passivação foi realizada utilizando um perfilômetro. Valaski (2004) e Serbena (2005) reportam que a rugosidade e espessuras são obtidas pela varredura de um comprimento na superfície da amostra, sendo o cálculo dos seus valores definido pelo próprio programa que controla o aparelho. Em seus trabalhos, os autores determinaram as espessuras pela média aritmética dos valores absolutos da distância entre a ponta do perfilômetro e a linha média da superfície.

De maneira análoga ao reportado, o presente trabalho objetivou a medida da espessura da camada de passivação formada sobre a superfície do metal. A Equação E5.1 expressa a espessura em função da distância percorrida pela ponta do perfilômetro, sendo ε a espessura determinada, L a distância percorrida pela ponta do perfilômetro, m a linha média e z a posição da ponta do perfilômetro.

$$\varepsilon = \frac{1}{L} \int_0^L |z - m| dx \quad \text{E5.1}$$

A FIGURA 5.7 ilustra a varredura realizada pelo equipamento sendo apresentados dois picos que representam regiões da amostra em que há depósito de (hidr)óxidos de ferro. Conforme citado anteriormente, a altura média para cada um destes picos foi determinada pelo próprio software que controla o equipamento por meio de uma rotina de cálculo com implementação da Equação E5.1. A linha identificada como R é ajustável e define a linha média no eixo horizontal a partir da qual as alturas são calculadas.

FIGURA 5.7 - IMAGEM REPORTADA PELO SOFTWARE QUE CONTROLA O PERFILÔMETRO EM UMA DAS MEDIDAS REALIZADAS NA AMOSTRA REFERENTE AO TEMPO DE 30 MINUTOS NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA CORRIDA 8 DA TABELA 4.1.



FONTE: Adaptado pelo autor da imagem reportada pelo software Bruker Vision64®, versão 5.40 (2021).

Para a obtenção dos dados cinéticos das espessuras em função do tempo reacional foram utilizadas 5 barras de ferro para cada uma das condições experimentais representadas pelas corridas 1 a 5 da TABELA 4.1. Os experimentos cinéticos foram reproduzidos de modo que fossem obtidas barras com depósito de material nos tempos 5, 10, 15, 30 e 75 minutos. Após a retirada das barras da solução, estas foram mantidas em repouso posicionadas na horizontal dentro de um secador por 20 minutos até que estivessem completamente secas, em sequência as barras foram armazenadas em sacos plásticos com atmosfera de nitrogênio a fim de se evitar o contato com o oxigênio atmosférico.

Não foram realizados experimentos para a determinação das espessuras da camada de passivação para as condições experimentais com cloreto de sódio devido a não terem sido observadas diferenças significativas das taxas de oxidação de Fe^0 nestas condições quando comparadas com as mesmas condições sem sal dissolvido, conforme reportado na Seção 5.1 desta dissertação.

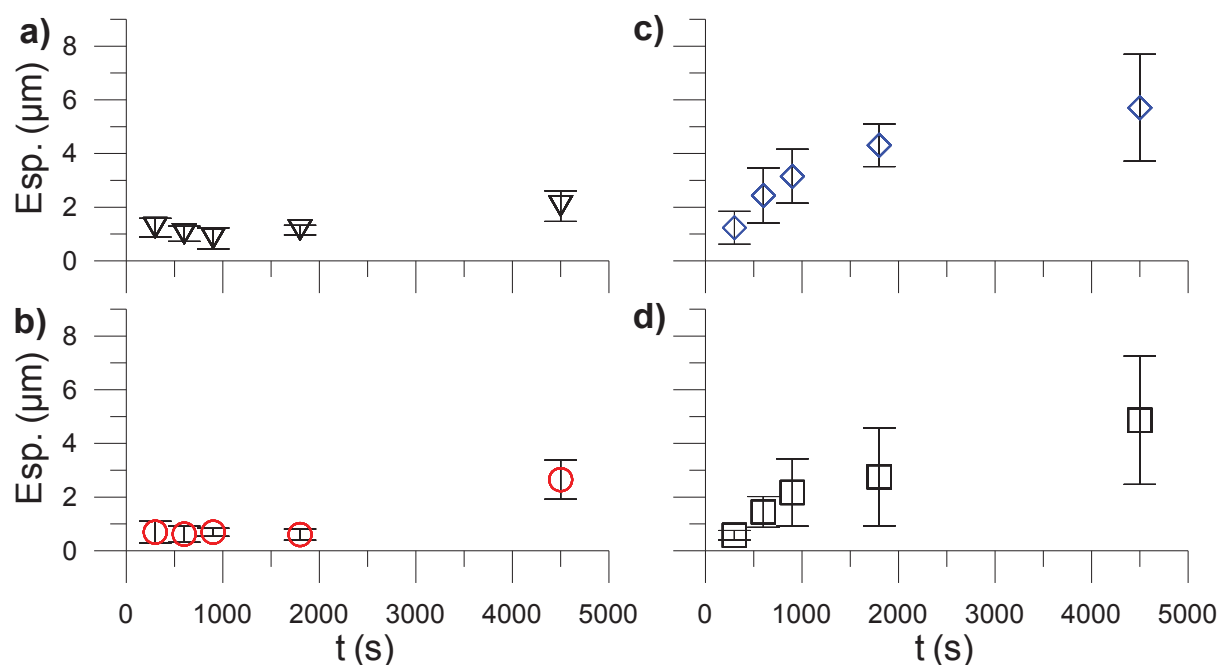
Foram realizadas aproximadamente 10 varreduras em pontos distintos de cada uma das amostras analisadas, sendo o valor reportado neste trabalho a média dos valores medidos após um tratamento estatístico para eliminação dos outpoints. Os resultados obtidos estão reportados pela FIGURA 5.8.

Os resultados apresentados demonstram que, para pH's iniciais mais baixos o crescimento espessura da camada de passivação é pouco expressivo, sendo

observado um crescimento lento com o decorrer do tempo reacional. Com o aumento do pH inicial foi observado um crescimento mais expressivo da espessura com o passar do tempo reacional.

O comportamento observado era esperado, uma vez que a redução do pH proporciona uma maior concentração de H^+ no seio da fase fluida que reage com o OH^- gerado no processo de oxidação do Fe^0 . Devido ao consumo do OH^- , há uma redução na formação dos (hidr)óxidos de ferro que se depositam na superfície do metal.

FIGURA 5.8 – CINÉTICA DA ESPESSURA DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 5 A 8 DA TABELA 4.1.



FONTE: O autor (2021)

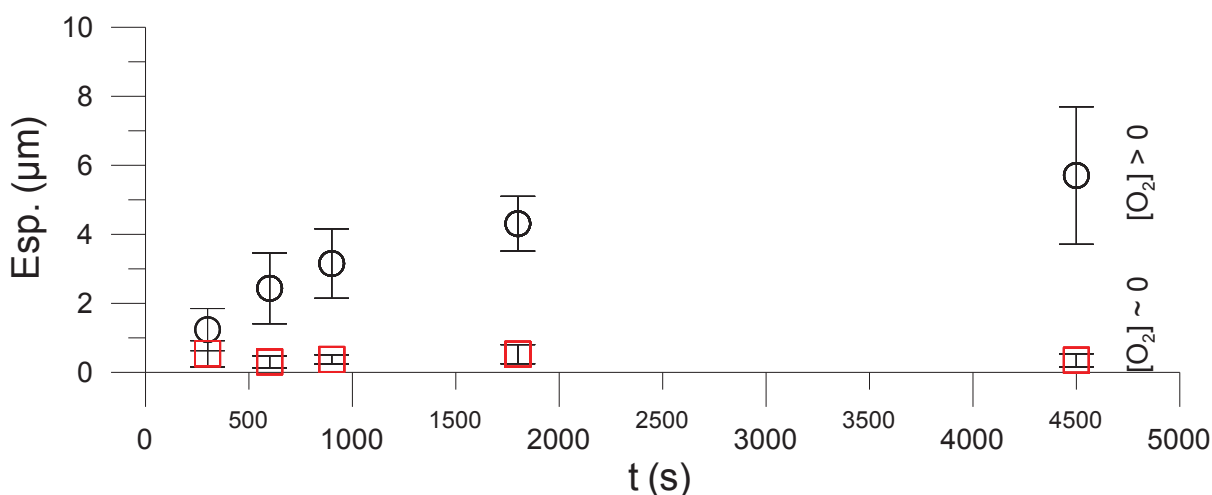
LEGENDA: (a): $pH_0=2,0$; (b): $pH_0=2,5$; (c): $pH_0=3,0$; (d): $pH_0=4,0$; Símbolos: valores médios; Barras de erro: desvio padrão amostral.

A FIGURA 5.9 apresenta um comparativo da espessura da camada de passivação depositada sobre a superfície da barra de ferro para condições experimentais de pH inicial igual a 3,0, com saturação de O_2 e após a desoxigenação. Observa-se que em meio com ausência de O_2 a espessura de material depositado na superfície do ferro metálico é aproximadamente zero.

A diferença de material depositado sobre a barra de ferro pode ser observada também na FIGURA 5.10, na qual é apresentado um comparativo

qualitativo das provas experimentais após decorridos 75 minutos de reação e secas, nas condições experimentais das corridas 3 e 7, ou seja, pH inicial igual a 3,0, sem presença de NaCl e com e sem saturação de oxigênio, respectivamente.

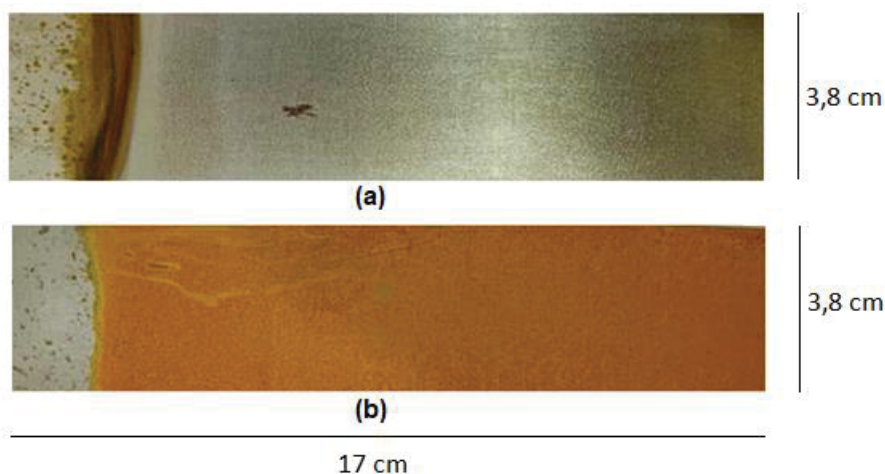
FIGURA 5.9 - ESPESSURA DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO EM CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 3 E 7 DA TABELA 4.1.



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Quadrados: Corrida 3; Círculos: Corrida 7.

FIGURA 5.10 - COMPARATIVO QUALITATIVO APÓS 75 MINUTOS DE REAÇÃO NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 3 (A) E 7 (B) DA TABELA 4.1.



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: a: Corrida 3; b: Corrida 7;

Conforme apresentado na Seção 3.5 desta dissertação, os modelos de crescimento da camada de passivação tipicamente reportados são os modelos

logarítmico, inverso do logaritmo, parabólico e linear. No presente trabalho foi proposto o modelo parabólico considerando uma condição inicial de uma camada de depósito igual a zero no início dos experimentos. Esta hipótese é válida devido ao preparo da superfície de ferro por meio de lixas instantes antes da imersão no meio reacional, evitando assim um contato prolongado da superfície exposta ao oxigênio atmosférico.

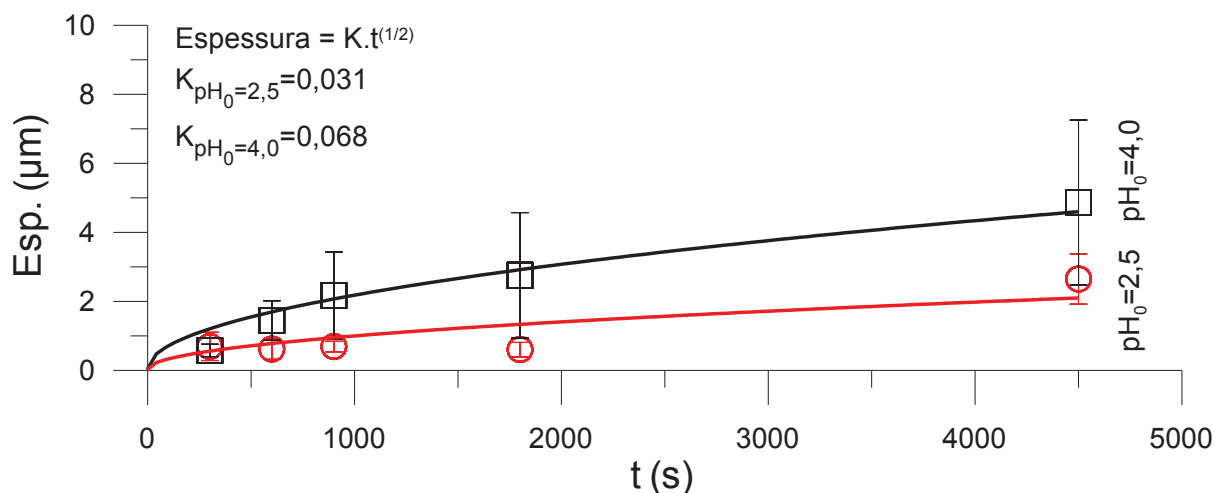
A influência do pH inicial na camada de passivação, utilizando o modelo proposto, foi analisada a partir de uma análise estatística com probabilidade de 95%. Além da comparação entre os modelos, foi realizada a análise das diferenças combinadas das médias das medidas de espessura com seus respectivos desvios padrões para cada tempo em questão.

Com base nesta análise assumiu-se que não houveram resultados estatisticamente diferentes com probabilidade de 95% para os parâmetros dos modelos, tampouco para as médias dos pares de pH's iniciais de 2,0-2,5 e 3,0-4,0. Sendo assim, concluiu-se que a influência do pH inicial na espessura da camada de passivação não é linear.

Se modo a ilustrar os resultados obtidos, a FIGURA 5.11 apresenta os resultados obtidos para os pH's iniciais de 4,0 e 2,5, representados pelos quadrados e círculos, respectivamente. Para o pH_0 igual a 4,0, bem como 3,0, o modelo parabólico representou bem os valores obtidos experimentalmente ($R^2=0,98$ para ambos os pH's). Quanto aos pH's iniciais iguais a 2,50 e 2,0, os dados obtidos experimentalmente não foram tão bem representados pelo modelo parabólico ($R^2_{pH_0=2,0}=0,85$ e $R^2_{pH_0=2,50}=0,88$), o que indica a necessidade de uma modelagem mais complexa destes dados.

Ressalta-se que a modelagem proposta nesta dissertação considerou apenas um parâmetro ajustável e que a espessura é dependente apenas do tempo reacional, sendo este um modelo empírico da formação do filme de passivação sobre a superfície do ferro zero-valente. Contudo, conforme apresentado nas seções anteriores a esta, a oxidação do ferro é dependente também do pH, sendo assim para uma melhor modelagem deste fenômeno, deve ser considerada a variação do pH durante o tempo reacional, bem como as taxas de transferência de massa do meio da fase fluida para a superfície do metal.

FIGURA 5.11 – CURVAS DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO OBTIDAS PELA EXPRESSÃO PARABÓLICA NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 5 E 7 DA TABELA 4.1.



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Quadrados: pH₀=2,5; Círculos: pH₀=4,0; Linhas sólidas: curvas obtidas pela expressão da espessura; Símbolos: valores médios; Barras de erro: desvio padrão amostral.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO

Além da compreensão da cinética de formação da camada de passivação sobre a superfície de ferro metálico durante os experimentos, a sua caracterização também se faz importante pois esta camada de produtos da oxidação do ferro pode atuar como uma barreira entre o substrato (ferro zero-valente) e a fase fluida, influenciando assim na oxidação do ferro (TAKAHASHI, et al., 2005).

Uma das técnicas que podem ser utilizadas para esta caracterização é a Difratomia de raios X. Esta é uma técnica de caracterização de estruturas cristalinas pela qual é possível se determinar as fases cristalinas presentes em materiais (ALBERS, et al, 2002).

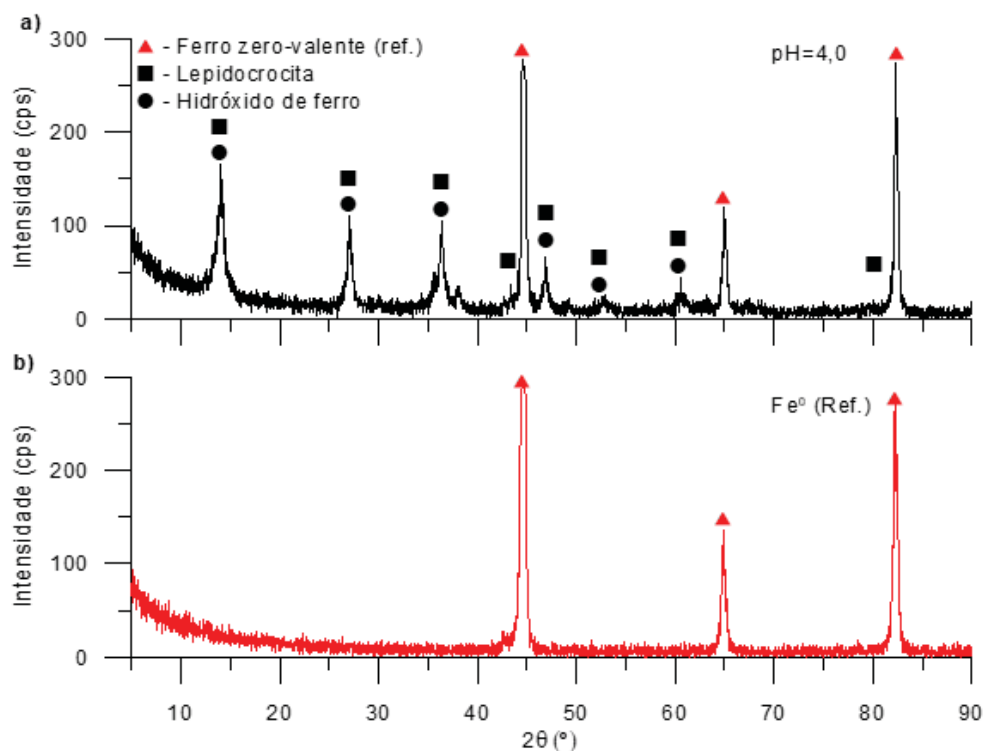
No presente trabalho foram realizadas as caracterizações das camadas de passivação nas condições experimentais reportadas pelas corridas 3 e 5 a 8 da TABELA 4.1 em um tempo reacional de 75 minutos.

Com o objetivo de identificar possíveis interferências do substrato ferro zero-valente nos resultados, uma análise de difratometria de raios X foi realizada envolvendo a placa de ferro lixada e armazenada em atmosfera rica em gás nitrogênio. Do difratograma obtido para esta amostra, demonstrado na FIGURA 5.12b e 5.14b, revelam-se picos de difração em ângulos 2θ de $44,67 \pm 0,02^\circ$,

65,02±0.02° e 82,3±0.02°. Da ficha cristalográfica JCPDS 6-696, observa-se que os padrões de difração nestes ângulos, para o comprimento de onda de emissão de raios X de 1,5418 Å, são exclusivamente característicos de distâncias interplanares da estrutura cristalina do ferro zero-valente, sendo esta a única fase cristalina presente na amostra em questão. As distâncias interplanares comparadas com os valores de referência disponíveis nas fichas cristalográficas em comprimentos de onda específicos, utilizadas para identificação das fases, são computadas com a equação de Bragg. O ângulo 2θ representa o dobro do ângulo de incidência da radiação sobre a amostra, ou o a soma dos ângulos de incidência e difração dos raios X em relação à amostra.

A FIGURA 5.12 apresenta o difratograma obtido para a amostra nas condições da corrida 8 da TABELA 4.1, isto é, para pH inicial igual a 4 e com borbulhamento de ar no meio reacional. Nestas condições, salvo os padrões de difração característicos do ferro zero-valente, o difratograma revela padrões de difração inerentes de distâncias interplanares das estruturas cristalinas da lepidocrocita (γ -FeOOH) e hidróxido de ferro III. No caso de γ -FeOOH, estes padrões de difração foram revelados em ângulos 2θ de 14,11°, 27,04°, 36,30°, 36,90°, 38,05°, 46,78°, 46,91°, 49,21°, 52,71°, 60,27°, 60,69°, 67,22°, 68,36° e 79,62°, conforme ficha JCPDS 44–1415. Com base na ficha JCPDS 38–0032, os padrões de identificação da estrutura do Fe(OH)₃ também foram encontrados em diversos ângulos, mais especificamente em 14,19°, 26,38°, 29,94°, 36,38°, 38,05°, 46,86°, 53,01°, 59,14°, 60,20°, 65,14°, 67,92° e 80,92°. Em ambos os casos, o comprimento de onda de emissão dos raios X foi de 1,5418 Å, e as incertezas de 2θ são da ordem do passo de varredura de 0,02°.

FIGURA 5.12 – DIFRATOGRAMAS PARA AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA CORRIDA 8 DA TABELA 4.1.

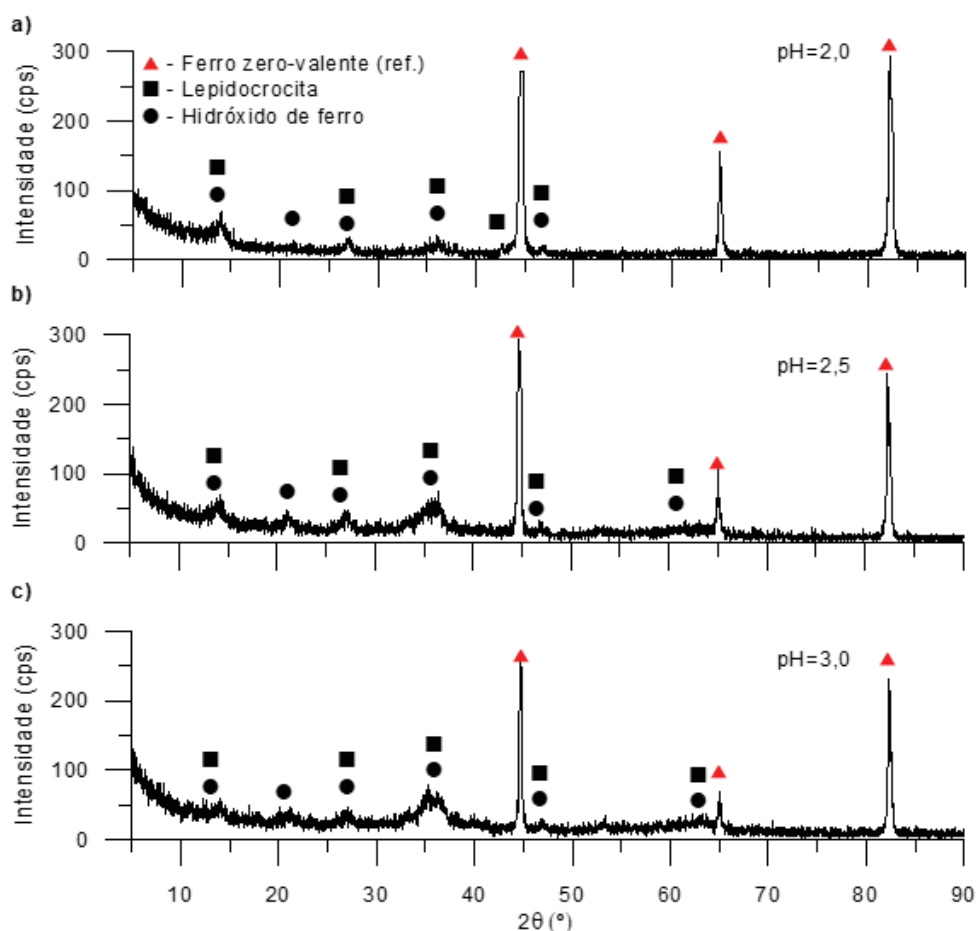


FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: a: $pH_0=2,0$; b: $pH_0=2,5$; c: $pH_0=3,0$; Quadrados: Hidróxido de ferro; Círculos: Lepidocrocita; Triângulos: Ferro zero-valente (referência).

A FIGURA 5.13 apresenta os difratogramas obtidos para as demais condições de pH iniciais nos experimentos envolvendo borbulhamento de ar. Observa-se que independente do pH inicial, as fases obtidas foram as mesmas, sendo diferentes apenas a largura e intensidade dos sinais de difração. Em particular, observa-se um incremento da intensidade do sinal de difração e um estreitamento da largura dos mesmo à medida que o pH é aumentado. Para uma melhor visualização dos difratogramas apresentados foi necessária a limitação das intensidades em 300 cps, permitindo assim uma melhor observação dos picos menos intensos em escala adequada.

FIGURA 5.13 – DIFRATOGRAMAS PARA AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 5 A 7 DA TABELA 4.1.



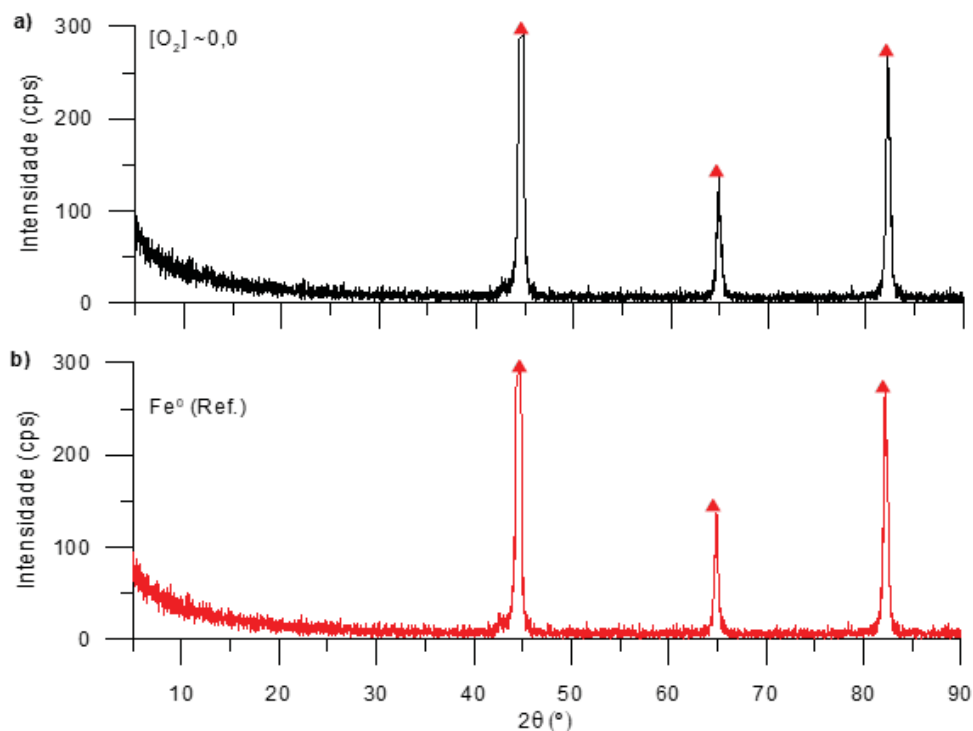
FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: a: $pH_0=2,0$; b: $pH_0=2,5$; c: $pH_0=3,0$; Quadrados: Hidróxido de ferro; Círculos: Lepidocrocita; Triângulos: Ferro zero-valente (referência)

O comportamento evidenciado na FIGURA 5.13 indica que o incremento do pH tem o efeito de aumentar a deposição do material que forma as fases cristalinas identificadas, e/ou gerar sólidos depositados com domínios cristalitos maiores. A hipótese de que maiores quantidades de materiais cristalinos são depositadas sobre a superfície do ferro zero-valente está em acordo com os resultados obtidos nas análises das espessuras das camadas de passivação por perfilometria, uma vez que em pHs mais altos as espessuras foram maiores. Estes resultados também estão em sintonia com os diagramas de equilíbrio entre hidróxidos solúveis e insolúveis de ferro II e III, os quais evidenciam uma maior quantidade de material precipitado com o aumento do pH para variações de pH entre 2 e 4. Os difratogramas da FIGURA

5.13 também demonstram a ausência de sólidos insolúveis amorfos depositados sobre a superfície do ferro sólido.

FIGURA 5.14 – DIFRATOGRAMA PARA AS CONDIÇÃO EXPERIMENTAL DA CORRIDA 3 DA TABELA 4.1. E REFERÊNCIA.



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: a: Condições experimentais corrida 3 da TABELA 4.1; b: Referência.

Para pH inicial próximo a 3 e na ausência de oxigênio no meio reacional (corrida 3 da TABELA 4.1), o difratograma apresentado na FIGURA 5.14a assemelha-se ao de referência (FIGURA 5.12b e 5.14b). De forma sucinta, pode-se dizer que nesta condição, a análise por difração de raios X não identificou nenhuma fase cristalina depositada sobre a superfície da barra de ferro zero-valente.

De modo geral, a literatura apresenta evidências que estão em acordo com os resultados revelados pelos presentes difratogramas (YANG, 2017; CHEN, 2014; TAKAHASHI et al., 2005). Por exemplo, Chen et al. (2014) reportam que os produtos da oxidação do ferro zero-valente tipicamente identificados na superfície do ferro são uma mistura de lepidocrocita (γ -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4), hematita (α - Fe_2O_3), goetita (α -FeOOH) e óxidos amorfos de ferro. Takahashi et al. (2005) realizaram a caracterização dos produtos da corrosão de ferro em soluções de cloreto e sulfato

de sódio, e os resultados por difratometria de raios X antes da secagem das amostras indicaram a presença predominante de γ -FeOOH e traços de α -FeOOH e $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Após a secagem, não houve evidências da precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sobre o ferro metálico, tendo sido detectada apenas a presença evidente de α -FeOOH e Fe_3O_4 . A ausência de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ após a secagem indica a oxidação desta espécie pelo oxigênio contido no ar de secagem. Uma comparação mais rigorosa entre as fases identificadas nesta dissertação e às reportadas na literatura, em estudos de corrosão de ferro em soluções aquosas, demandaria uma análise mais detalhada das condições de operação envolvidas nestes diferentes estudos.

5.5 PROCESSOS TIPO-FENTON COM FERRO ZERO-VALENTE

No estudo de processos tipo-Fenton com ferro zero-valente, foi avaliada a influência do peróxido de hidrogênio, em duas concentrações diferentes, no processo de oxidação do ferro zero-valente em pH 3,0, com borbulhamento de oxigênio no meio e em ausência de cloreto de sódio, corridas 13 e 14 da TABELA 4.1.

Conforme reportado na Seção 4, a concentração de inicial de peróxido de hidrogênio foi determinada pela Equação E4.1. Em um primeiro momento, corrida 13 da TABELA 4.1, foi adotada uma concentração de peróxido de hidrogênio para gerar um β igual a 0,1, ou seja, uma concentração inicial de H_2O_2 dez vezes superior à concentração média de Fe^{2+} obtida no experimento nas mesmas condições, mas sem peróxido de hidrogênio, corrida 7 da TABELA 4.1.

Em um segundo momento, foi proposta a utilização do dobro do volume de H_2O_2 comercial, corrida 14 da TABELA 4.1, sendo assim β igual a 0,05, ou seja, concentração de H_2O_2 inicial vinte vezes superior à concentração média de Fe^{2+} . A TABELA 5.2 apresenta as concentrações iniciais de H_2O_2 utilizadas nos experimentos referentes as corridas 13 e 14.

TABELA 5.2 – CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.

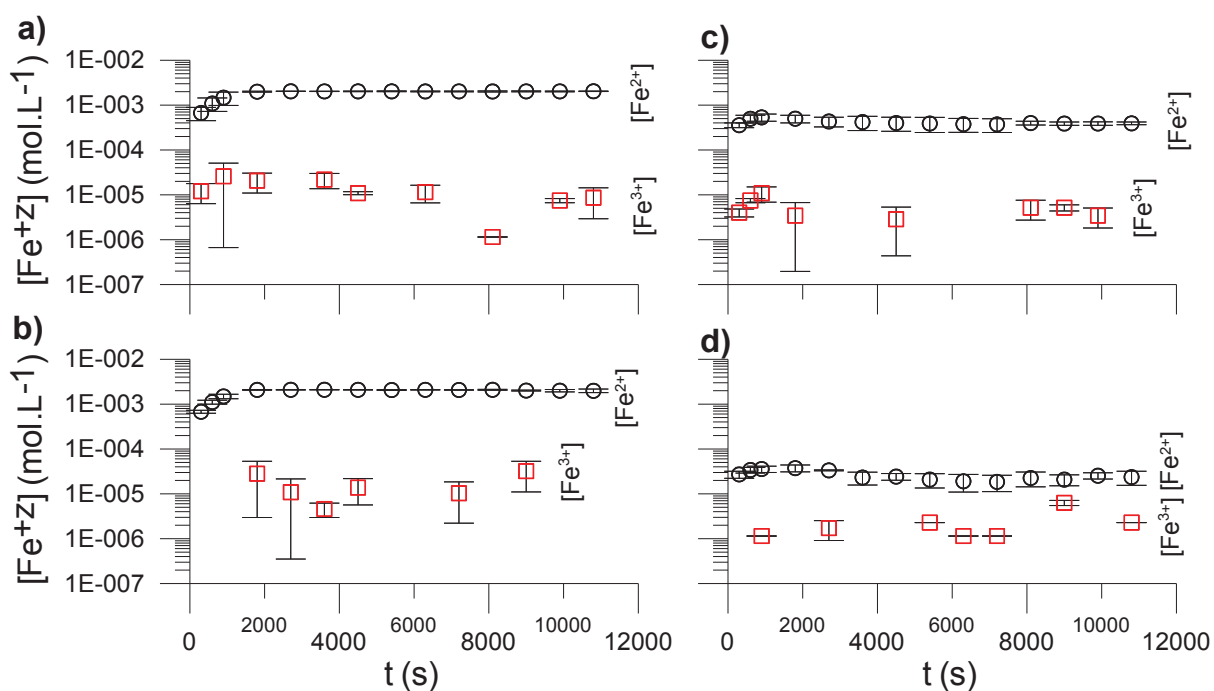
Corrida	13	14
$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{média}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$4,05 \times 10^{-4}$	$4,05 \times 10^{-4}$
β	0,1	0,05
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$4,04 \times 10^{-3}$	$8,10 \times 10^{-3}$

FONTE: O autor (2021)

A presença de H_2O_2 no meio reacional proporciona uma oxidação dos íons ferrosos em íons férricos, Reação (R4), sendo assim as concentrações de Fe^{3+} em soluções com H_2O_2 são mais expressivas.

A FIGURA 5.15 apresenta a cinética de formação de íons de ferro no meio reacional nas diferentes condições de pH, borbulhamento de oxigênio sem presença de H_2O_2 (corridas 5 a 8 da TABELA 4.1). Nestas condições a concentrações de íons ferrosos é significativamente superior aos íons férricos, aproximadamente 10^6 vezes superior.

FIGURA 5.15 – COMPARAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE ÍONS FERROSOS E FÉRRICOS EM FUNÇÃO DO TEMPO REACIONAL NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS CORRIDAS 5 A 8 DA TABELA 4.1;



FONTE: O autor (2021)

LEGENDA: Círculos: Concentração de íons ferrosos; Quadrados: Concentração de íons férricos; Símbolos: valores médios; Barras de erro: desvio padrão amostral.

Este comportamento se deve ao fato de, em ausência de peróxido, a taxa de oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} ocorrer em uma taxa mais lentas. Namkung, Burgess e Bremmer (2015) reportam que o Fe^{3+} presente no meio reacional podem ser reduzidos a Fe^{2+} devido as reações de superfície entre este e o ferro metálico, Reação (R25). A baixa concentração de Fe^{3+} no meio também pode ser dada ao fato

de que, em meio ácido, este íon é facilmente hidrolisado a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ enquanto o Fe^{2+} é estável.

As FIGURAS 5.16 e 5.17 reportam os comportamentos da cinética de concentração de íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e H_2O_2 nas condições experimentais das corridas 13 e 14 da TABELA 4.1, respectivamente. A cinética de consumo do H_2O_2 é relativamente rápida. Nas concentrações iniciais estudadas, as concentrações de peróxido foram próximas ou iguais a zero em tempos de reação inferiores a 2000 segundos.

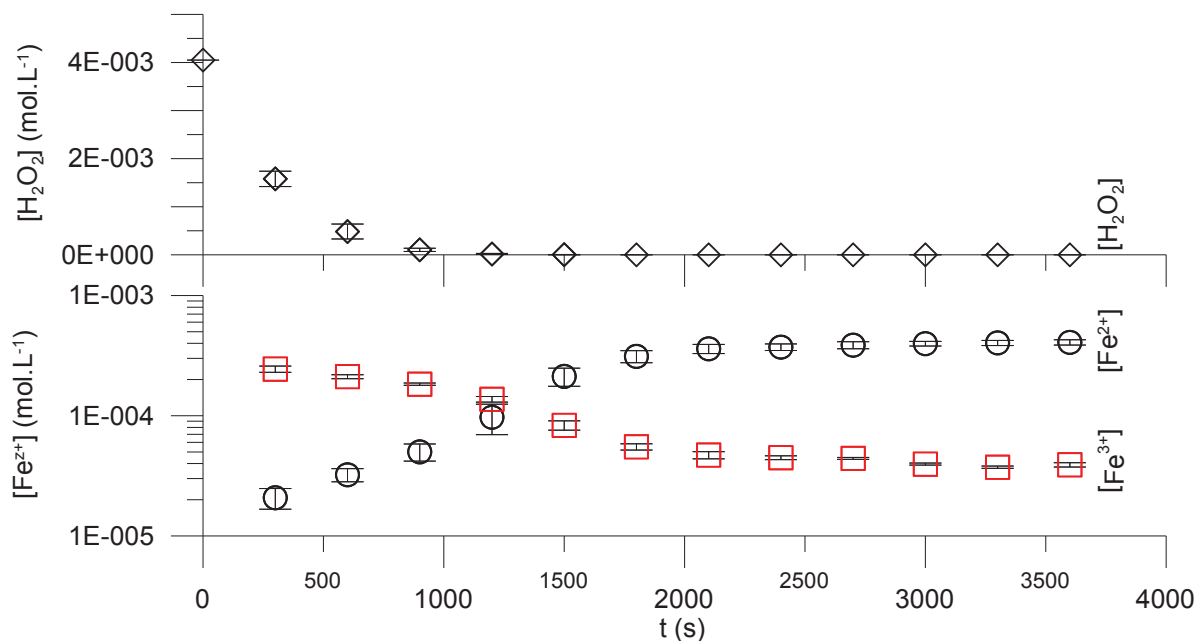
O rápido consumo do H_2O_2 é dado pelas reações envolvidas no processo Fenton convencional, Reações (R4, R5 e R7), acrescidas das reações na superfície do ferro metálico, Reações (R20 e R21), pela redução deste a OH^- pela adição de 2 elétrons, Reação (R27) e pela sua decomposição em água e gás oxigênio.

Em presença de H_2O_2 as concentrações de Fe^{3+} são mais expressivas que as concentrações de Fe^{2+} . Com base nos resultados apresentados, tem-se que, nos primeiros instantes reacionais as concentrações de Fe^{3+} é superior às de Fe^{2+} . Com o passar do tempo reacional e consumo de H_2O_2 presente, a concentração de Fe^{3+} decai enquanto a concentração de Fe^{2+} cresce até que ambas as concentrações atingem o equilíbrio.

Os comportamentos das concentrações de íons de ferro em meio com presença de H_2O_2 podem ser explicados pelas taxas das reações entre estes íons e o peróxido. Os valores da constante de reação de oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} , Reação (R4) tipicamente reportados na literatura são em torno de 40 a 80 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, enquanto que os valores da constante de reação de redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , Reação (R5), são entre $9,1 \times 10^{-7}$ e 2×10^{-2} $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (DE SOUZA, et. al. 2020). Estes valores indicam que a constante da oxidação de Fe^{2+} é em torno de uma ordem de grandeza de 10^3 vezes maior, sendo assim a oxidação de íons ferrosos é predominante enquanto houver a presença de peróxido.

Com o passar do tempo reacional, a redução das concentrações de peróxido implica em uma redução da taxa de oxidação de Fe^{2+} até que se torne desprezível em concentrações de H_2O_2 próximas de zero. Após este instante, a concentração de Fe^{2+} passa a aumentar e se tornar mais expressiva devido a oxidação do ferro metálico semelhante aos experimentos realizados em ausência de H_2O_2 .

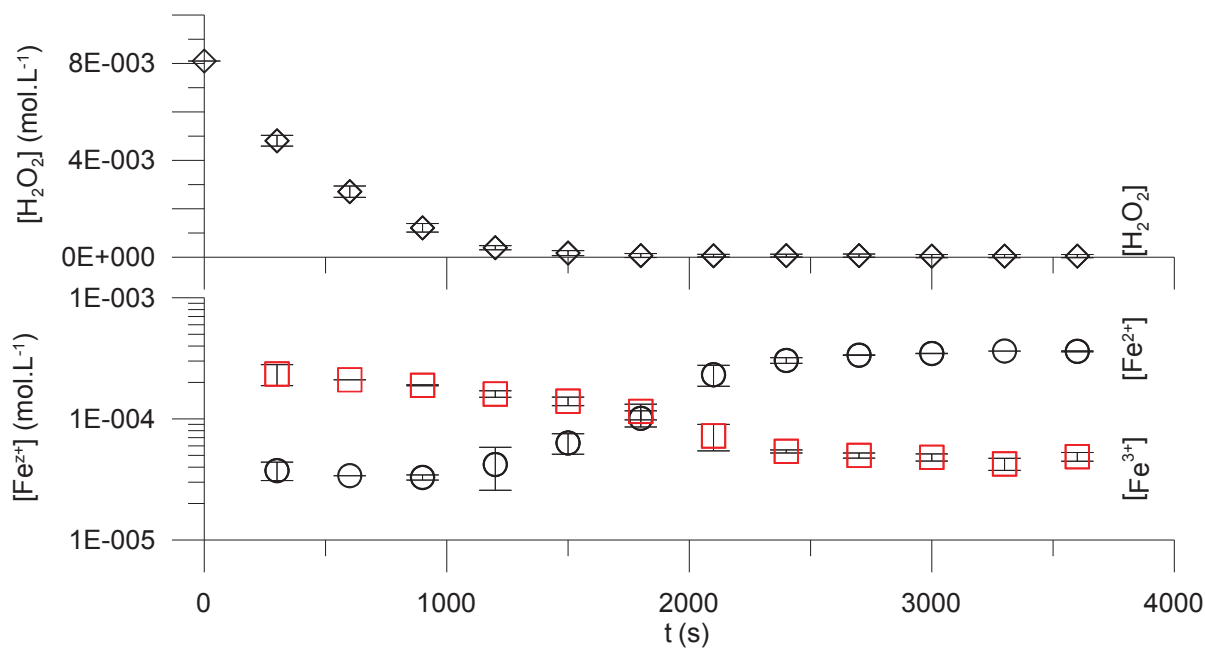
FIGURA 5.16 - CINÉTICA DE FORMAÇÃO/CONSUMO DE Fe^{2+} e Fe^{3+} NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA CORRIDA 13 DA TABELA 4.1.



FONTE: O autor (2021).

LEGENDA: Losangos: Concentração de peróxido de hidrogênio; Quadrados: Concentração íons férricos; Círculos: Concentração de íons ferrosos; Símbolos: valores médios; Barras de erro: desvio padrão amostral.

FIGURA 5.17 - CINÉTICA DE FORMAÇÃO/CONSUMO DE Fe^{2+} e Fe^{3+} NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA CORRIDA 14 DA TABELA 4.1.



FONTE: O autor (2021).

LEGENDA: Losangos: Concentração de peróxido de hidrogênio; Quadrados: Concentração íons férricos; Círculos: Concentração de íons ferrosos; Símbolos: valores médios; Barras de erro: desvio padrão amostral.

6 CONCLUSÕES

Os experimentos realizados para a elaboração desta dissertação foram divididos em duas etapas, sendo a primeira etapa referente ao estudo da cinética de formação de íons ferrosos em meio aquoso em diferentes condições de pH inicial, concentração de oxigênio e de cloreto de sódio dissolvidos no meio reacional. A segunda etapa objetivou o estudo cinético das reações de iniciação do processo tipo-Fenton com ferro zero-valente, ou seja, das reações de oxidação de ferro zero-valente e reações entre estes íons e o peróxido de hidrogênio.

Na primeira etapa as respostas de interesse obtidas foram as concentrações de íons ferrosos, a variação do pH e da ORP do meio reacional e as espessuras da camada de passivação formada sobre a superfície do ferro zero-valente.

As cinéticas de concentrações de íons ferrosos no meio reacional nas diferentes condições estudadas corroboram com o previsto pela literatura, ou seja, as concentrações de Fe^{2+} no meio crescem com a redução do pH inicial. Contudo não foram observadas diferenças significativas para pH's iniciais de 2,0 e 2,5, indicando assim uma descontinuidade no crescimento da taxa de oxidação do ferro com a redução do pH inicial.

Quanto a influência do oxigênio dissolvido nas cinéticas de formação de íons ferrosos, os resultados apresentados não indicaram uma diferença significativa quando comparados com o mesmo pH inicial em pH's iniciais mais ácidos, 2,0 e 2,5. Contudo observou-se uma diferença mais significativa em pH's mais elevados, 3,0 e 4,0. Estes resultados indicam que, em pH's iniciais mais baixos, a contribuição do oxigênio dissolvido como aceptor de elétrons é menor quando comparada com a contribuição dos íons H^+ . Com o aumento do pH inicial, a contribuição do oxigênio presente no meio passa a ser mais significativa.

Nos experimentos com cloreto de sódio dissolvido, não foram observadas diferenças significativas quanto da taxa de formação de Fe^{2+} no meio, entretanto conforme reportado na literatura, era esperado que os íons cloretos contribuíssem com a oxidação do ferro zero-valente devido a corrosão por pits ou fendas. A diferença não significativa dos experimentos com íons cloreto e oxigênio pode ser dada devido a concentração muito abaixo da saturação de cloreto de sódio, sendo

assim a presença dos íons cloreto que promovem a oxidação por pits ou fendas é quase insignificante quando comparada com o oxigênio presente.

Em todos os experimentos realizados foi observado um crescimento do pH e uma redução da ORP do meio reacional. Quanto a cinética de aumento do pH, em valores inferiores a 3 a taxa de aumento foi mais lenta, entre valores de 3 a 6, a taxa foi aumentada sendo novamente reduzida após atingidos valores próximos a 6. O comportamento das taxas de ORP foram análogas ao comportamento do pH contudo seus valores diminuíram com o passar do tempo reacional indicando uma redução do poder oxidante do meio sobre o ferro metálico. Estes comportamentos eram esperados e são dados devido à formação de ânions hidroxilas no meio e a redução de aceptores de elétrons disponíveis.

Nas diferentes condições experimentais de oxigênio e cloreto de sódio dissolvidos, o comportamento do pH e da ORP foram os mesmos. Em um comparativo entre as diferentes condições experimentais, observou-se que em meio sem oxigênio e sem sal, o pH atingiu valores maiores. Isto pode ser explicado pela camada de passivação criada na superfície do metal que cria uma barreira entre a superfície não oxidada e a fase fluída que dificulta o processo oxidativo do ferro zero-valente. Esta barreira é maior em presença de oxigênio devido a formação de óxidos e hidróxidos de ferro insolúveis.

A cinética das espessuras da camada de passivação depositada na superfície do ferro metálico foi analisada utilizando um perfilômetro. Em pH's iniciais mais baixos, foram obtidos valores mais baixos das espessuras devido a menor presença de óxidos e hidróxidos de ferro. Considerando os pares de pH's 2,0-2,5 e 3,0-4,0, não foram obtidas diferenças estatisticamente significativas sendo os resultados destes pares muito próximos. Conforme reportado na literatura, as taxas de crescimentos das camadas de filme passivante na superfície do ferro pode ser representada por modelos lineares, logarítmicos e parabólicos.

O melhor modelo que representou os resultados obtidos foi o modelo parabólico, contudo para pH's iniciais de 2,0 e 2,5 não foi tão satisfatório. Uma possível causa para a divergência entre o modelo da literatura e os resultados obtidos pode ser a hipótese de um modelo com apenas um valor ajustável considerando que a taxa de crescimento da camada de passivação é dependente apenas do tempo. Modelos mais complexos que considerem outros fatores como as

taxas de crescimento do pH poderão ser mais precisos principalmente para condições de pH inicial mais baixo.

Os experimentos realizados com adição de peróxido de hidrogênio também apresentaram resultados que corroboram com a literatura. Em presença de peróxido, a reação de oxidação de íons ferrosos gerados pela oxidação do ferro zero-valente a férricos se torna favorecida devido a reação deste com o peróxido a uma taxa elevada. Não sendo adicionado mais peróxido no meio, foi obtida uma curva cinética de concentração decrescente até seu consumo total. No decorrer dos experimentos foi observado que, em presença de peróxido, a concentração de íons férricos é superior a de íons ferrosos, contudo com o passar do tempo reacional e o consumo de peróxido, as concentrações de íons férricos também diminui enquanto as concentrações de íons ferrosos aumenta.

Uma modelagem deste fenômeno pode prever as concentrações de íons de ferro bem como a concentração de peróxido de hidrogênio. Estes reagentes são responsáveis pela iniciação das reações Fenton pela geração dos radicais hidroxila e hidroperoxila.

Por fim, os resultados obtidos nesta dissertação, junto a trabalhos de outros autores do grupo no qual este autor está inserido contribuirão para modelagens mais robustas que descreverão o processo tipo-Fenton com ferro zero-valente.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, A.; TRATNYEK, P. G. Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal. *Environmental Science & Technology*, v. 30, n. 1, p. 153–160, 1996.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, São Paulo, v. 48, n. 305, p. 34-37, Mar. 2002
- ALBINA, D. O; Theory and experience on corrosion of waterwall and superheater tubes of was-to-energy facilities. Trabalho de graduação (Professional Engineer in Metallurgical Engineering), Department of Earth and Environmental Engineering Fu Foundation School Of Engineering and Applied Science Columbia University, New York City, 2005.
- BADVE, M.; GOGATE, P.; PANDIT, A.; CSOKA, L. Hydrodynamic cavitation as a novel approach for wastewater treatment in wood finishing industry. *Separation and Purification Technology*, v. 106, p. 15–21, 2013.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Review: An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 83, p. 1323–1338, 2008.
- BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Saf. Environ. Protect.*, v. 126, p. 119–140, 2019.
- BENINCÁ, C.; PERALTA-ZAMORA, P.; CAMARGO, R. C.; TAVARES, C. R.; G. ZANOELO, E. F.; IGARASHI-MAFRA, L. Kinetics of oxidation of ponceau 4R in aqueous solutions by Fenton and photo-Fenton processes. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, v. 105, p. 293–306, 2012.
- BERGENDAHL, J. A.; THIES, T. P. Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron. *Water Res.*, v. 38, p. 327–334, 2004.
- BERNAL, A. G. Á.; BONILLA, R. S.. Local anodic oxidation on silicon (100) substrates using atomic force microscopy. *DYNA*, vol. 79, no. 174, p. 58–61, Colombia, 2012.

- BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A. C. M. Photocatalytic degradation for environmental applications - A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, n. 1, p. 102–116, 2002.
- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009.
- CAMACHO, F. G.; DE SOUZA, P. A. L.; MARTINS, M. L.; BENINCÁ, C.; ZANOELO, E. F. A comprehensive kinetic model for the process of electrochemical peroxidation and its application for the degradation of trifluralin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 865, p. 114163, 2020.
- CHANG, S. -H.; WANG, K. -S.; CHAO, S. -J.; PENG, T. -H.; HUANG, L. -C. Degradation of azo and anthraquinone dyes by a low-cost Fe₀/air process. *J. Hazard. Mater.*, v. 166, p. 1127–1133, 2009.
- CHEN, D. YEN, M.; LIN, P.; GROFF, S. LAMPO, R.; MCINERNEY, M.; RYAN, J. A corrosion sensor for monitoring the early-stage environmental corrosion of A36 carbon steel. *Materials*, vol. 7, no. 8, p. 5746–5760, 2014.
- CHEN, R.; ZHAO, S.; MENG, X.; LIU, H.; WEI, Y. Preparation of lepidocrocites with different degrees of crystallization and their photocatalytic properties. *RSC Adv.*, 4(88), 47521–47528. 2014.
- CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente, Brasil, 2005.
- CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente, Brasil, 2011.
- CONNELL, D. W. *Basic Concepts of Environmental Chemistry*. Second ed. Boca Raton, 1997.
- COSTA, R. C. C.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe₀/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Appl. Catal. B: Environ.* v. 83, p. 131–139, 2008.

- CRISTINA, A.; CORDEIRO, D. S.; GOMES, S.; LEITE, F. Artigo. , v. 27, n. 5, p. 689–694, 2004.
- DE SOUZA, P. A. L.; CAMACHO, F. G.; DE ALMEIDA DA SILVA, I. R.; GONÇALVES, F. F.; BENINCÁ, C.; ZANOELO, E. F. An Experimental and Modeling Study of the Chain Initiation Reaction in Heterogeneous Fenton Systems With Zero Valent Iron. *Chemical Engineering Journal*, v. 393, 124665, 2020.
- EWRI, A. American Society of Civil Engineers. 1893.
- FENTON, H. J. H. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc., Trans.*, v. 65, p. 899–910, 1894.
- FILHO, H. D. F.; LOPES, G. A. C.; Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. *Estação Científica (UNIFAP)*, [S.I.], v. 3, n. 1, p. 31-45, out. 2014. ISSN 2179-1902.
- FIORUCCI, A. R.; FILHO, E. B. A importância do Oxigênio Dissolvido em Ecossistemas. *Quimica e Sociedade*, v. 2, n. 4, p. 10–15, 2005.
- FU, F.; DIONYSIOU, D. D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 267, p. 194–205, 2014.
- FU, F.; WANG, Q.; TANG, B. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, n. 1–3, p. 17–22, 2010.
- GALLARD, H.; DE LAAT, J. Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Research*, v. 34, n. 12, p. 3107–3116, 2000.
- GENTIL, V. *Corrosão*, LTC, Rio de Janeiro, 1996.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004a.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3–4, p. 553–597, 2004b.
- GUEDES, A. R.; CORAZZA, M. L.; ZANOELO, E. F. Boiling Point, Specific Heat and Density Measurements and Modeling of Soybean Molasses and Its Aqueous Solutions. *Journal of Food Process Engineering*, v. 39, n. 3, 283–295, 2016.

- HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, v. 147, n. 861, p. 332–351, 1934.
- HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M.; KUO, C.-H. Chloride Effect on TNT Degradation by Zerovalent Iron or Zinc during Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 19, p. 5157–5163, 2004.
- JIANG, W.; DIONYSIOU, D. D.; KONG, M.; LIU, Z.; SUI, Q.; LYU, S. Utilization of formic acid in nanoscale zero valent iron-catalyzed Fenton system for carbon tetrachloride degradation. *Chem. Eng. J.*, v. 380, p. 122537, 2020.
- KERKEZ, D. V.; TOMAŠEVIĆ, D. D.; KOZMA, G.; TOMIN, M. B. Three different clay-supported nanoscale zero-valent iron materials for industrial azo dye degradation: A comparative study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, n. 5, p. 2451–2461, 2014.
- KOTENEV, V.A. To the Low-Temperature Passivity of Iron at the Gaseous Oxidation. *Protection of Metals* 39, 301–310. 2003.
- KUŠIĆ, H.; KOPRIVANAC, N.; BOŽIĆ, A. L.; SELANEC, I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *J. Hazard. Mater.*, v. 136, p. 632–644, 2006.
- LANGFORD, C. H.; CAREY, J. H. The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaaquoiron(III) Ion, the Chloropentaaquoiron(III) Ion, and the μ -Dihydroxo Dimer Explored with tert -Butyl Alcohol Scavenging. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 53, n. 16, p. 2430–2435, 1975.
- LEWINSKY, A. A. *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*. Nova Science Publishers Inc, New York, 2007.
- LITTER, M. I.; SLODOWICZ, M. An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials. *J. Advanced Oxidation Technologies*, 20160164, 2017.
- MA, F. -Y. Corrosive Effects of Chlorides on Metals, in: N. Bensalah (Ed.), *Pitting Corrosion*, IntechOpen, 2012.
- MARTINS, L. M.; DA SILVA, C. E.; NETO, J. M. M.; LIMA, Á. S.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 16, n. 3, p. 261–270, 2011.

- MAZZARINO, I.; PICCININI, P. Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst. *Chemical Engineering Science*, v. 54, n. 15–16, p. 3107–3111, 1999.
- MORGAN, B.; LAHAV, O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, v.68, n. 11, p. 2080-2084, 2007.
- NAKATSUJI, Y., SALEHI, Z., & KAWASE, Y. Mechanisms for removal of p-nitrophenol from aqueous solution using zero-valent iron. *Journal of Environmental Management*, n.152, p. 183–191, 2015
- NAMKUNG, K. C.; BURGESS, A. E.; BREMNER, D. H. A Fenton-like Oxidation Process Using Corrosion of Iron Metal Sheet Surfaces in the Presence of Hydrogen Peroxide: A Batch Process Study Using Model Pollutants. *Environmental Technology*, v. 26, n. 3, p. 341-352, 2005.
- NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate, *Talanta*, v. 66, p. 86–91, 2005.
- PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. *Chemosphere*, v. 58, n. 8, p. 1107–1116, 2005.
- PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 130–136, 2005.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environmental Science and Technology*, v. 26, n. 5, p. 944–951, 1992.
- PRAWOTO, Y.; IBRAHIM, K. M.; NIK, W. S. W. Effect of pH and chloride concentration on the corrosion of duplex stainless steel. *Arabian Journal for Science and Engineering*. v. 34, 2009.
- PUPO NOGUEIRA, R. F.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; DE OLIVEIRA, M. C. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.
- QIU, S.; HE, D.; MA, J.; LIU, T.; WAITE, T. D. Kinetic Modeling of the Electro-Fenton Process: Quantification of Reactive Oxygen Species Generation. *Electrochimica Acta*, v. 176, p. 51–58, 2015.

- RADWAN, M.; GAR ALALM, M.; ELETRIBY, H. Optimization and modeling of electro-Fenton process for treatment of phenolic wastewater using nickel and sacrificial stainless steel anodes. *Journal of Water Process Engineering*, v. 22, n. January, p. 155–162, 2018.
- RAMANATHAN, L. V. *Corrosão e seu controle*. São Paulo: Hemus; 3ª edição, 1997.
- RANADE, V. V.; BHANDARI, V. M. Chapter 1 - Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse: An Overview. In: V. V Ranade; V. M. B. T.-I. W. T. Bhandari *Recycling and Reuse (Orgs.)*; . p.1–80, 2014. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- RODRIGUES, F.T.; CARDOZO-FILHO, L.; ZANOELO, É.F. Boiling point of aqueous solutions of mate (*Ilex Paraguariensis*): Modeling and simulation of a batch evaporator. *Biosystems Engineering*, v. 107, n. 3, p. 242–250, 2010.
- SCHMUKI, P. From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 6, n. 3, p. 145–164, 2002.
- SEGURA, Y.; MARTÍNEZ, F.; MELERO, J. A.; FIERRO J. L. G. Zero valent iron (ZVI) mediated Fenton degradation of industrial wastewater: Treatment performance and characterization of final composites. *Chem. Eng. J.*, v. 269, p. 298–305, 2015.
- SHAO, Y.; GAO, Y.; YUE, Q.; KONG, W.; GAO, B.; WANG, W.; JIANG, W. Degradation of chlortetracycline with simultaneous removal of copper (II) from aqueous solution using wheat straw-supported nanoscale zero-valent iron. *Chem. Eng. J.*, v. 379 p. 122384, 2020.
- TAKAHASHI, Y.; MATSUBARA, E.; SUZUKI, S.; OKAMOTO, Y.; KOMATSU, T.; KONISHI, H.; WASEDA, Y. In-situ X-ray Diffraction of Corrosion Products Formed on Iron Surfaces. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 46(3), 637–642, 2005.
- TANG, W. Z.; CHEN, R. Z. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system. *Chemosphere*, v. 32, n. 5, p. 947–958, 1996.
- TARR, M. A. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*. Marcel Dekker Inc.: New York, 2003, 2003.
- TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, v. 53, n. 10, p. 1211–1220, 2003.
- VÉLEZ, S. B.; *Oxidation Kinetics and Mechanisms in HT-9 Ferritic/Martensitic Stainless Steel*. A dissertation presented to the graduate school of the university of

florida in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy.
University of Florida, 2005

WALLING, C. Fenton's Reagent Revisited. *Accounts of Chemical Research*, v. 8, n. 4, p. 125–131, 1975.

WANG, Z.; AI, L.; HUANG, Y.; ZHANG, J.; LI, S.; CHEN, J.; YANG, F. Degradation of azo dye with activated peroxygens: when zero-valent iron meets chloride. *RSC Adv.*, v. 7, p. 30941–30948, 2017.

WHITMAN, G. W.; RUSSELL, R. P.; ALTIERI, V. J. Effect of hydrogen-ion concentration on submerged corrosion of steel. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 16, p. 665-670, 1924.

WU, Y.; FAN, L. ; HU, S.; WANG, S.; YAO, H.; WANG, K. Role of dissolved iron ions in nanoparticulate zero-valent iron/H₂O₂ Fenton-like system. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, v. 16, p. 4551–4562, 2019.

XU, Z.; SUN, X.; KHALEEL, M. A. A generalized kinetic model for heterogeneous gas-solid reactions. *J. Chem. Phys.* 137, 074702, 2012.

YANG, Z.; XU, H.; SHAN, C.; JIANG, Z., & PAN, B. Effects of brining on the corrosion of ZVI and its subsequent As(III/V) and Se(IV/VI) removal from water. *Chemosphere*, 170, 251–259. 2017.

ZHANG, H.; LEMLEY, A. T. Reaction mechanism and kinetic modeling of DEET degradation by flow-through anodic Fenton treatment (FAFT). *Environ. Sci. Technol.*, v. 40, p. 4488–4494, 2006.