

Obtenção de Nanopartículas de Ferro de Valência Zero Suportadas em Material Sólido para Aplicação em Processos Oxidativos Avançados

**Felipe Sombra dos Santos
Lidia Yokoyama
Fabiana Valeria da Fonseca**

Obtenção de Nanopartículas de Ferro de Valência Zero Suportadas em Material Sólido para Aplicação em Processos Oxidativos Avançados

**Felipe Sombra dos Santos
Lidia Yokoyama
Fabiana Valeria da Fonseca**

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação: Natália Sandrini de Azevedo

Edição de Arte: Lorena Prestes

Revisão: Os Autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins

Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso

Profª Drª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais

Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília

Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense

Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa

Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia

Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá

Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima

Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões

Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros

Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice

Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense

Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso

Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins

Prof. Dr. Luis Ricardo Fernando da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Universidade Federal do Maranhão

Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará

Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste

Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador

Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará

Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília
Profª Drª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Profª Drª Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Profª Drª Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Fernando José Guedes da Silva Júnior – Universidade Federal do Piauí
Profª Drª Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Profª Drª Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federaci do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Prof. Dr. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Prof^a Dr^a Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Prof^a Dr^a Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof^a Dr^a Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Conselho Técnico Científico

Prof. Me. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Me. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Prof. Me. Adalto Moreira Braz – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Prof^a Dr^a Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Prof^a Dr^a Andrezza Miguel da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais
Prof^a Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
Prof^a Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos
Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Ma. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
Prof^a Dr^a Cláudia Taís Siqueira Cagliari – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas
Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Prof^a Ma. Daniela da Silva Rodrigues – Universidade de Brasília
Prof^a Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Me. Douglas Santos Mezacas – Universidade Estadual de Goiás
Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
Prof. Me. Eduardo Gomes de Oliveira – Faculdades Unificadas Doctum de Cataguases
Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Prof. Me. Euvaldo de Sousa Costa Junior – Prefeitura Municipal de São João do Piauí
Prof^a Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora
Prof. Dr. Fabiano Lemos Pereira – Prefeitura Municipal de Macaé
Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas
Prof^a Dr^a Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo
Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
Prof. Dr. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
Prof. Me. Gustavo Krahl – Universidade do Oeste de Santa Catarina
Prof. Me. Helton Rangel Coutinho Junior – Tribunal de Justiça do Estado do Rio de Janeiro
Prof^a Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College
Prof^a Ma. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Me. Jhonatan da Silva Lima – Universidade Federal do Pará
Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay
Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco

Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa
 Profª Drª Kamilly Souza do Vale – Núcleo de Pesquisas Fenomenológicas/UFPA
 Profª Drª Karina de Araújo Dias – Prefeitura Municipal de Florianópolis
 Prof. Dr. Lázaro Castro Silva Nascimento – Laboratório de Fenomenologia & Subjetividade/UFPR
 Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
 Profª Ma. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
 Profª Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
 Profª Drª Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
 Prof. Me. Lucio Marques Vieira Souza – Secretaria de Estado da Educação, do Esporte e da Cultura de Sergipe
 Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
 Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual do Paraná
 Prof. Dr. Michel da Costa – Universidade Metropolitana de Santos
 Prof. Dr. Marcelo Máximo Purificação – Fundação Integrada Municipal de Ensino Superior
 Prof. Me. Marcos Aurelio Alves e Silva – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo
 Profª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
 Prof. Me. Ricardo Sérgio da Silva – Universidade Federal de Pernambuco
 Prof. Me. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
 Profª Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
 Profª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
 Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguaribana
 Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)	
S237o	<p>Santos, Felipe Sombra dos. Obtenção de nanopartículas de ferro de valência zero suportadas em material sólido para aplicação em processos oxidativos avançados [recurso eletrônico] / Felipe Sombra dos Santos, Lídia Yokoyama, Fabiana Valéria da Fonseca. – Ponta Grossa, PR: Atena, 2020.</p> <p>Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-5706-098-8 DOI 10.22533/at.ed.988200906</p> <p>1. Nanopartículas. 2. Nanotecnologia. I. Yokoyama, Lídia. II. Fonseca, Fabiana Valéria da.</p> <p style="text-align: right;">CDD 620.5</p>
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

Atena Editora
 Ponta Grossa – Paraná - Brasil
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

“Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque ele se tornará uma máquina indestrutível, mas não uma personalidade. É necessário que se adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto.”

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais, por acreditarem que tudo é possível quando se tem fé, carinho, e incentivo, para realização de mais um desafio pessoal. Com certeza sem algum de vocês, não sei como seria a condução deste trabalho;

À minha querida irmã, pela eterna parceria existente, desde o dia em que você chegou em nossa família. Aos seus conselhos, atenção, paciência e amor com todos nós;

À minha querida Sandra Oliveira pelo seu companheirismo, amor, compreensão, parceria, cooperação, incentivos e dedicação, por permanecer sempre ao meu lado, ao longo de todos os dias, mesmo nos nossos momentos difíceis;

Ao criador, pela oportunidade dada para realização desta prova, neste pequeno mundo, no qual só estamos de passagem, e aprimorando nossos conhecimentos, para a vossa evolução;

A todos seres humanos que lutam diariamente por uma sociedade mais organizada, sustentável, educada, em prol do bem da humanidade e das futuras gerações.

AGRADECIMENTOS

À querida professora Lídia Yokoyama, pela atenção, credibilidade, dedicação, carinho e amizade dentro e fora da UFRJ. Pela sua orientação e os devidos puxões de orelha necessários, para finalização deste trabalho. Ao seu exemplo, de uma pessoa ética, cidadã e profissional;

À professora Fabiana Valéria Fonseca pela sua orientação, apoio, incentivo, confiança, contribuição e amizade, ao longo deste período de convivência;

Ao professor Nielson Paixão Ribeiro e Mariana Mattos, pela realização dos ensaios de difração de raios X, no Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio;

Ao querido Prof. Eduardo Brocchi (Dudu) por acreditar em mim, desde o período da Graduação, e por sempre ter me incentivado na realização desse trabalho;

Ao Prof^o Francisco José Moura, pelos conselhos conceituais de cinética que foram sugeridos;

Aos professores e funcionários do Departamento de Processos Inorgânicos da EQ-UFRJ, em especial, à Ana Maria Rocco, pela atenção durante as dúvidas;

Ao Setor de Microscopia Eletrônica do Instituto de Microbiologia Paulo de Goés da UFRJ, em especial ao professor Venício Feo da Veiga, durante os ensaios de caracterização no microscópio eletrônico de transmissão;

Ao laboratório Greentec pela realização dos ensaios de caracterização de tamanho de partícula;

A toda comunidade do LABTARE, em especial aos técnicos Leandro e Hélio e a pesquisadora Mariana, pela convivência proporcionada, pelo apoio, carinho e amizade existente dentro do laboratório. Torço muito pelo sucesso e continuidade deste lugar.

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	2
INTRODUÇÃO	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
Ferro	6
Síntese de nanopartículas de ferro de valência zero	10
Síntese de sílica nanoestruturada SBA-15	13
Processos Oxidativos Avançados	14
Processo Fenton	17
Processo Fenton Heterogêneo	26
OBJETIVOS	30
Objetivo geral	30
Objetivos específicos	30
METODOLOGIA	31
Síntese de nanopartículas de FVZ	31
Síntese de sílica SBA-15	33
Síntese das nanopartículas de FVZ suportadas em nanosílica SBA-15	34
Ensaio de degradação do corante	36
Metodologia analítica	37
Determinação da cor do corante	37
Peróxido de hidrogênio residual	38
Espécies de ferro	38
Análise da morfologia das nanopartículas de FVZ	39
RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
Ensaio de caracterização	41
Síntese de nanopartículas de FVZ	41

Síntese de nanosílica SBA-15	48
Síntese das nanopartículas de FVZ suportadas em SBA-15	51
Ensaio de degradação do corante reativo red 243.....	56
Ensaio de degradação com nanopartículas de FVZ.....	56
Ensaio de degradação do corante com nanopartículas de FVZ e peróxido de hidrogênio	66
Ensaio de degradação do corante utilizando nanopartícula de FVZ suportada em SBA-15	77
CONCLUSÕES	82
SUGESTÕES	83
REFERÊNCIAS.....	84
ANEXO.....	93
SOBRE OS AUTORES	94

A atividade humana ao longo do tempo vem promovendo a degradação do ambiente de uma forma geral, devido aos diferentes tipos de processos conduzidos pela sociedade. Alguns setores, como os de tintas, têxtil, automotivo, informática, e construção, dentre outros, utilizam pigmentos de tintas, ao longo dos processos, para dar cor aos inúmeros objetos existentes. Todavia, esses pigmentos, geralmente de natureza orgânica, após o devido uso, necessitam ser descartados de forma adequada no ambiente. A estrutura molecular dos corantes, no caso dos orgânicos, apresenta cadeias grandes, tornando a degradação lenta e difícil. Esse trabalho buscou avaliar a utilização de nanopartículas de ferro de valência zero na degradação do corante reativo vermelho *Drimaren X-6BN 150* e variáveis como pH, concentração de ferro total, concentração de peróxido de hidrogênio residual e tamanho de partícula. Além disso, foram levantados dados de caracterização e parâmetros cinéticos, como ordem de reação e a energia de ativação desse sistema, que foi de 25,8 kJ.mol⁻¹, sugerindo um mecanismo difusional, para a degradação do corante. Nanosílica SBA-15 sintetizada junto às nanopartículas de ferro de valência zero também foi utilizada na degradação do corante, após caracterizada por diferentes técnicas. Foram avaliadas as concentrações do corante, do peróxido de hidrogênio residual e ferro total. Foi verificado que a condição ótima para degradação do corante foi em pH 3,0, [corante]₀ = 100 mg.L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 100 mg.L⁻¹, [Fe⁰]₀ = 107 mg.L⁻¹, T = 25 °C, 150 rpm de agitação. Os resultados mostraram que a degradação obtida nessas condições foi aproximadamente 75%, enquanto que ao utilizar somente as nanopartículas de ferro, 99% do corante foi removido, após 120 minutos de reação em ambos os casos. Todavia, foi observado um aumento na concentração de ferro total na solução, após o experimento conduzido somente com as nanopartículas de ferro, obtendo-se 40 mg.L⁻¹ de ferro total. Enquanto no ensaio conduzido com material sintetizado suportado, a concentração de ferro foi de 5 mg.L⁻¹, minimizando assim a formação de lodo na reação de Fenton, e o possível tratamento necessário para adequar o efluente ao correto descarte nos corpos hídricos.

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartículas, sílica SBA-15, ferro elementar, corante reativo vermelho *Drimaren X-6BN 150*

Human activity over time has been promoting a degradation of the environment in general, to other types of processes conducted by society. Some activities, such as paints, textiles, automotive, computers, and construction, among others, use dye throughout the processes to give a color to the numerous existing objects. However, these pigments are organic in nature after use and need to be disposed of properly in the environment. The molecular structure of the dyes, in the case of organic, large chains, making a degradation slow and difficult. This work aimed to evaluate the use of zero valence iron nanoparticles in the color removal of the red reactive dye Drimaren X-6BN 150 and variables such as pH, total iron concentration, residual hydrogen peroxide concentration and particle size has evaluated. In addition, the characterization data and the kinetic effects, such as reaction order and an activation energy of the system, were 25.8 kJ.mol⁻¹, suggesting a diffusional mechanism for a dye color removal. Nanosilica SBA-15 synthesized together with nanoparticles of zero valence iron was also used in the degradation of the dye, after characterized by different techniques. Concentrations of dye, residual hydrogen peroxide and total iron were evaluated, as presented: [dye] = 100 mg.L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 100 mg.L⁻¹, [Fe⁰]₀ = 107 mg.L⁻¹, T = 298 K, 150 rpm of stirring. The results showed that the degradation of the color obtained in these conditions was about 75%, while 99% of the cases were removed after 120 minutes of reaction in both cases. However, an increase in total iron concentration in the solution was observed after the experiment conducted with iron nanoparticles only, obtaining 40 mg.L⁻¹ of total iron. However, the iron concentration was 5 mg.L⁻¹, thus minimizing the formation of sludge in the Fenton reaction, and the further treatment necessary to adjust the effluent to the correct discharge in the water bodies.

KEYWORDS: Nanoparticles, silica SBA-15, zero iron, Drimaren X-6BN 150 red reactive dye

A era pós-revolução industrial propiciou à humanidade um grande advento tecnológico, sendo mais pronunciada após o período da Segunda Grande Guerra. O desenvolvimento industrial fez com que os recursos naturais fossem extraídos em maiores proporções e velocidade, não permitindo a resiliência dos mesmos. (ALMEIDA, 2009)

O crescimento populacional e a necessidade por recursos e diferentes tipos de produtos provocaram uma corrida científica, para busca de sintetização de uma maior quantidade de substâncias químicas produzidas em larga escala.

Algumas dessas substâncias, por serem sintetizadas pelo homem, se tornaram recalcitrantes ou não biodegradáveis e xenobióticas na natureza, em especial nos corpos hídricos. Algumas substâncias, ao serem encontradas em um compartimento hídrico natural, podem comprometer todo um sistema de abastecimento de água de uma determinada população local, pois podem apresentar algum tipo de toxicidade. Esses compostos são provenientes de atividades agrícolas, petrolíferas, químicas, dentre outros. Os danos, causados ao meio ambiente são os mais variados (LEME, 2008; PEAVY et al., 1985).

As tecnologias convencionais de tratamento de efluentes apresentam resultados pouco efetivos na degradação de poluentes persistentes e recalcitrantes (não biodegradáveis) e, não são capazes de remover, seletivamente, quantidades tão pequenas destes contaminantes, com baixos tempos reacionais e alta eficiência de remoção (ECKENFELDER, 2000). Segundo a Resolução CONAMA 430 (2011), o valor máximo permitido de descarte para um dos parâmetros é de $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (aplicável ao benzeno), necessitando, assim, de algum tipo de tratamento específico, a fim de remover a toxicidade deste contaminante em um efluente que venha a ser lançado em algum corpo hídrico (MMA, 2011).

Diante disto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se tornado cada vez mais promissor e eficiente na promoção da degradação das substâncias recalcitrantes e xenobióticas (ECKENFELDER, 2000; PARSONS, 2004). Os POA vêm sendo amplamente utilizados no tratamento de efluentes de diferentes segmentos de várias empresas, desde a década de 90 (PARSONS, 2004).

Os POA são processos que geram radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são altamente reativos, pois apresentam um potencial padrão de oxidação elevado, com valor igual a 2,8 V. Devido à sua alta reatividade, muitas vezes são capazes de oxidar substâncias orgânicas recalcitrantes, podendo levar à total mineralização, com a formação de produtos como CO_2 e H_2O (PIMENTEL, 2003).

Os radicais hidroxila são espécies oxidantes que possuem um potencial de

oxirredução menor apenas que o flúor, e podem ser gerados, em diferentes processos. Um deles é conhecido como processo Fenton, que pode ser homogêneo e heterogêneo; ou ozonização (em condições alcalinas). Pode ainda ser gerado em processos combinados, tais como H_2O_2/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/H_2O_2/UV$ e outros (METCALF & EDDY, 2004; PARSONS, 2004; AMORIM et. al., 2009).

Os POA têm a grande vantagem de oxidar e degradar substâncias orgânicas complexas em substâncias mais simples sendo, portanto, destrutivos, o que não ocorre nos outros processos, nos quais há a transferência dos contaminantes. Como por exemplo, adsorção em carvão ativado, no qual o contaminante é transferido da fase aquosa para fase sólida, ou até mesmo em um processo de separação por membranas (HUANG et al., 1993).

Dentre os diferentes tipos de POA, o processo Fenton ao término da reação apresenta a geração de lodo, pela precipitação de íons Fe^{3+} , na forma hidroxilada e isso é uma desvantagem do processo. A formação de lodo ocorre, devido, sobretudo, ao excesso de ferro dissolvido adicionado na solução, para prover a reação de Fenton (HUANG et al., 1993; ARAUJO, 2008).

Uma alternativa para tentar reduzir significativamente a quantidade de lodo gerada no processo Fenton, é a utilização de um catalisador heterogêneo. Tendo em vista esta possibilidade, este projeto se propôs a sintetizar partículas nanométricas de ferro zero suportadas em uma fase sólida para aplicação na reação de Fenton, de forma a substituir o catalisador de ferro solúvel pelo sólido e, dessa forma, tentar reduzir a formação indesejada de lodo para o processo, que se reveste em custos para a disposição adequada quando aplicado em escala industrial.

A primeira fase do projeto consistiu em sintetizar as nanopartículas de FVZ suportadas em um material sólido.

A segunda etapa do projeto buscou utilizar este material sólido, que apresenta ferro zero, em Processos Oxidativos Avançados, a fim de degradar substâncias recalcitrantes. Com o intuito de avaliar a eficiência do material, foi realizado um estudo de degradação de um azo-corante, utilizando a partícula sintetizada em presença de peróxido de hidrogênio, visando a produção de radicais hidroxila.

A degradação de uma substância recalcitrante pela reação de Fenton pode ser realizada, nas condições experimentais favoráveis ao processo. Todavia, ao término da reação há a necessidade do tratamento da solução final, devido à presença de lodo gerado, contendo uma concentração de ferro considerável. Ao utilizar nanopartículas de ferro elementar sintetizadas e suportadas na sílica SBA-15 para aplicação na reação de Fenton será possível avaliar a geração de lodo, provavelmente será inferior ao processo Fenton convencional. Estando a nanopartícula de ferro elementar suportada em um material sólido inerte, é possível de se prever que a oxidação do metal não ocorra em solução, e sim, na superfície do material suporte, permitindo reduzir a concentração de ferro total na solução,

e a necessidade de tratamento da solução final. Como até o presente momento não foram encontrados relatos do emprego deste tipo de material suportado, na degradação de um contaminante, buscou-se neste trabalho avaliar o comportamento de um material sólido suportado com nanopartículas de ferro elementar, durante a remoção de cor de um corante reativo, através da reação de Fenton.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diversas frentes de pesquisa vêm estudando formas de degradação de substâncias recalcitrantes utilizando vários tipos de tratamento. Cabe aqui ressaltar que foi abordada a utilização de nanopartículas de ferro suportadas em sílica no processo Fenton.

Este tópico do trabalho está voltado para o estado da arte do tema estudado, desde a geração das partículas nanométricas até a degradação de um azo corante, utilizando o processo Fenton.

Espera-se que o levantamento bibliográfico, aqui realizado, através de relatos dos principais aspectos destas pesquisas, contribua para a apreciação geral do problema e a avaliação das alternativas propostas. Vale lembrar que outros tipos de tratamento (biológicos) também existem e não serão abordados neste trabalho.

Sendo assim, a apresentação dos trabalhos foi dividida nos seguintes tópicos:

1. Ferro
2. Síntese de nanopartículas de ferro de valência zero
3. Síntese de sílica nanoestruturada SBA-15
4. Processos Oxidativos Avançados
5. Processo Fenton

Ferro

O ferro é um elemento essencial para a vida humana e é encontrado em todos os seres vivos. Está presente na hemoglobina, nas proteínas e nas enzimas. É um nutriente essencial e a deficiência desse elemento gera anemia nos seres humanos. Seres humanos saudáveis do sexo masculino apresentam 3,6 g de ferro corporal total, enquanto do sexo feminino apresentam 2,4 g do mesmo ferro (MAHAN e STUMP, 2010). Em uma dieta sadia a ingestão recomendada é de 8 mg.dia⁻¹ para o sexo masculino e 18 mg.dia⁻¹ para o sexo feminino (CUPPARI, 2005).

A escolha do ferro para ajudar na degradação de substâncias xenobióticas em Processos Oxidativos Avançados foi devido à sua elevada eficiência de degradação desses tipos de substâncias mencionadas, facilidade de obtenção, baixo custo, compatibilidade ambiental e por ser o segundo metal mais abundante na crosta terrestre (Web Elements, 2013). Todavia, outros elementos, tais como o zinco e estanho, também podem ser utilizados na redução de algum tipo de material, porém podem não apresentar as mesmas características do ferro (CAVALOTTI, 2008).

O ferro metálico (Fe^0) apresenta potencial de oxidação menor que o zinco, e maior comparado ao estanho, conforme é mostrado pelos potenciais padrão de oxidação a 25 °C, ilustrados nas reações (1-3) (ATKINS, 1999; GENTIL, 2011).



Sendo assim, o ferro metálico em contato com diferentes ambientes, com umidade atmosférica, ar e água, sofre oxidação facilmente, tornando-o um íon presente em solução.

Durante a reação de oxidação do ferro metálico há a liberação de dois elétrons, que geram um potencial padrão de 0,44V. Esse potencial já é suficiente para começar a gerar radicais hidroxila e iniciar a degradação de substâncias.

Um dos exemplos citados por Arruda (2005), foi a aplicação desse elemento na forma elementar na desalogenação redutiva, através de barreiras reativas. Essas barreiras, por serem permeáveis, criam uma área de tratamento reativa, interceptando a pluma contaminada, removendo “*in loco*” o contaminante, por meio de processos físicos, químicos e biológicos. A Figura 1 ilustra um esquema de tratamento envolvendo este tipo de barreira reativa.



Figura 1 - Esquema de tratamento de água subterrânea utilizando-se barreira permeável reativa contendo ferro granular

Fonte: Arruda (2005)

A disponibilidade de dois elétrons durante a oxidação do ferro de valência zero (FVZ) no sistema é extremamente vantajosa, para a desalogenação redutiva de substâncias recalcitrantes.

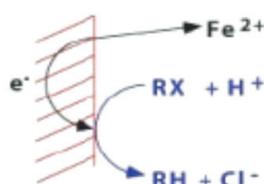
O mecanismo se torna mais favorável na presença de água, pois a água atua como uma doadora de prótons. Em pH neutro, o potencial padrão de redução estimado para a meia-reação de haletos de alquila varia de 0,5 a 1,5 V. Os valores positivos demonstram

a espontaneidade termodinâmica da reação (5), que vem sendo utilizada em haletos ao longo dos anos (SOUZA, 2007). A reação (5) é a reação global proveniente da reação (2), com a reação (4).

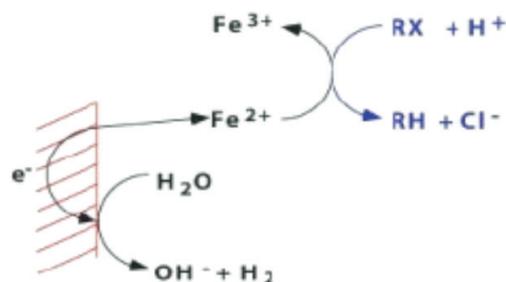


A desalogenação dos compostos halogenados foi demonstrada por alguns pesquisadores por meio de três mecanismos diferentes que utilizam o ferro metálico (TRATNYEK, 1994; CHOE et al., 2004; ARRUDA, 2005; MATHESON; TAUCHERT, 2006 e SOEIRA, 2007). Na primeira etapa foi observada a degradação da substância, e em seguida as demais fases iônicas do ferro. Esses mecanismos são ilustrados na Figura 2.

(A) Redução Direta na Superfície do Metal



(B) Redução por Íon Ferroso



(C) Redução por Hidrogênio com Catálise

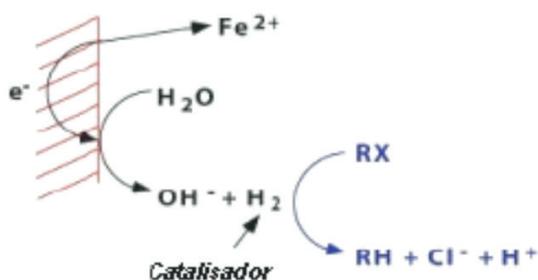
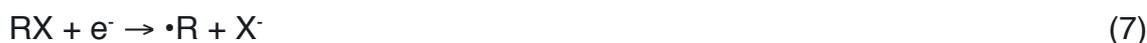


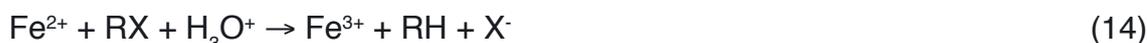
Figura 2 – Mecanismos de desalogenação de organoclorados na presença de ferro metálico

Fonte: Adaptado de Matheson e Tratnyek, 1994

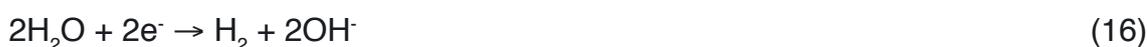
O mecanismo de redução direta na superfície do metal, apresentado na Figura 2A, é ilustrado pelas reações (6-9).



Já o mecanismo da redução por íon ferroso, proveniente da corrosão do ferro, Figura 2B, é representado pelas reações (10) a (14). Neste tipo de mecanismo, o ferro elementar é oxidado a íon ferroso rapidamente, para em seguida ser oxidado a íon férrico, porém mais lentamente, pois depende do pH da solução, que é compensado pela geração de íons hidroxila, como ilustrado na reação (11). A reação (14) representa a reação global de degradação de uma substância organoclorada pelo íon ferroso.



E finalmente, o terceiro mecanismo, proposto por Vogel et al. (1987) e Pereira et al. (2005), é mediado pelo hidrogênio, conforme mostrado na Figura 2C. Nele a corrosão do ferro se deve à presença da água ou íons hidrônios que estão em solução. A reação de hidrogênio com os organoclorados não apresenta uma boa eficiência na ausência de catalisadores. O acúmulo excessivo do hidrogênio na superfície do metal costuma inibir a corrosão e dificulta a redução dos compostos organoclorados. Todavia, outros compostos sólidos presentes no meio podem atuar como catalisadores do processo permitindo, assim, uma melhor eficiência da reação, conforme é mostrado nas reações (15) a (17).



A utilização de metais, especificamente o ferro metálico, contribui para a geração de íons e radicais hidroxila, como observado durante sua utilização nos Processos Oxidativos

Avançados, sendo o Processo Fenton empregado na degradação de substâncias recalcitrantes.

Síntese de nanopartículas de ferro de valência zero

A vantagem na utilização das nanopartículas de ferro, quando comparadas às partículas de tamanho micrométrico, se deve à boa eficiência nas reações de redução, a alta reatividade, alta área superficial, elevada mobilidade e boa eficiência de filtração. Estando em tamanho nanométrico, as partículas podem permanecer em suspensão por um longo intervalo de tempo, facilitando assim as diversas aplicações conhecidas (ELLIOT e ZHANG, 2001).

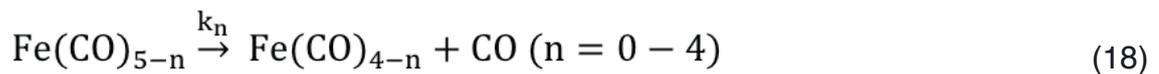
A síntese de nanopartículas de FVZ (Ferro de Valência Zero) pode ser realizada por diferentes metodologias (NURMI et al., 2005), tais como via hidrogenação (ZHANG et al., 2011), decomposição térmica (KARLSSON et al., 2005), via oxidação do hidrogênio gasoso (KIM et al., 2009) e via reação com borohidreto de sódio (SOEIRA, 2007; SOUZA, 2007; SUN et al., 2007; CHOI et al., 2008; CHI, 2007; HWANG et al., 2011).

A síntese de FVZ via hidrogenação do acetilacetonato férrico (ZHANG et al., 2011) pode ser realizada utilizando 2 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (Acetilacetonato férrico), 2 mmol DDD (1,2-dodecanediol), 3 mmol de TOP (n-trioctilfosfina) e 3 mmol de OAm (Amino oléica) os quais são simultaneamente dissolvidos em 40 mL de parafina líquida. A mistura é transferida para uma autoclave de aço inoxidável (100 mL) e agitada por 1 hora em atmosfera de H_2 , a fim de remover todo o oxigênio disponível no reator e, a pressão do gás dentro da autoclave mantida em 6 MPa. A temperatura então é aumentada até 300 °C e mantida constante por 3 horas. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, a solução de coloração preta é transferida para um bécher. Em seguida, as nanopartículas são precipitadas e purificadas por lavagem e separação com um solvente misto de etanol e éter de petróleo, na proporção molar de 10:1. Essa separação com solvente é realizada 4 vezes. Em seguida, o precipitado é secado sob vácuo a 60 °C, e finalmente, o pó preto purificado obtido. O tamanho médio das partículas obtidas através deste tipo de procedimento foram de 6,9 nm, e pelas análises microscópicas ao longo do trabalho foi sugerido que os nanocristais obtidos são cristais simples (ferro- α).

Já a síntese de FVZ através da decomposição térmica (KARLSSON et al., 2005) foi realizada pelo craqueamento térmico de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Esse craqueamento ocorre em cinco etapas e em temperaturas superiores a 1.900 °C. O reagente de ferro em estado líquido, em temperatura ambiente, é colocado em uma pequena célula evaporadora, na qual se faz passar um fluxo de nitrogênio pela amostra, sob uma pressão de 3,0 kPa. A célula é mantida à temperatura ambiente durante os experimentos. Faz-se passar o gás carregado de vapor através do primeiro forno tubular utilizado, para quebrar as moléculas de $\text{Fe}(\text{CO})_5$,

promovendo a decomposição do composto carbonilado, em ferro vapor e monóxido de carbono. O vapor de ferro que sai do forno aquecido se encontra próximo à região de supersaturação do ferro e resfria. A baixa pressão de vapor do ferro permite a formação de nanopartículas de ferro. Todavia, o autor mencionou que não foi possível determinar a fase das partículas obtidas, e só conseguiu obter as partículas desejadas na temperatura de 1.200 °C.

A única reação envolvida no processo é mostrada na reação (18). O grande desafio é quebrar as ligações C – O.



A reação se inicia com a quebra da molécula de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e em seguida a sintetização de aglomerados de ferro. As etapas de sintetização são apresentadas no modelo esquemático do processo, apresentado na Figura 3.

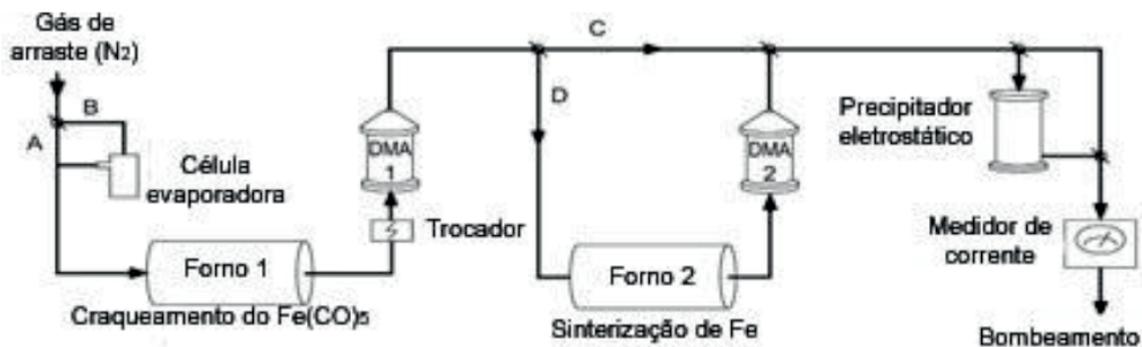


Figura 3 – Modelo esquemático de sintetização de nanopartículas de FVZ pelo craqueamento térmico.

Fonte: Adaptado de Karlsson et al. (2005)

As partículas de FVZ obtidas por hidrogenação gasosa no trabalho de KIM et al. (2009) são provenientes do óxido de ferro recuperado durante a lavagem ácida de uma indústria siderúrgica. A Tabela 1 mostra a composição química deste óxido. A Figura 4 representa o modelo esquemático de obtenção de FVZ. Neste processo as nanopartículas de FVZ foram obtidas através da redução do óxido de ferro utilizando gás hidrogênio. Uma amostra de 5 g de óxido de ferro foi colocada em um cadinho de quartzo e introduzida em um reator de quartzo. Antes da temperatura atingir o valor reacional, o reator foi alimentado somente por argônio (100 sccm). Uma vez atingida a temperatura reacional de redução (500 – 700 °C), 500 sccm (centímetros cúbicos padrão por minuto) de argônio e 500 sccm de hidrogênio passaram a alimentar o reator simultaneamente durante 2 horas. Após esse intervalo de tempo, a alimentação de hidrogênio foi cessada e durante o resfriamento o reator foi alimentado somente com argônio. As partículas de FVZ produzidas foram então colocadas em um recipiente isento de oxigênio preenchido com gás nitrogênio e mantido em temperatura ambiente para serem utilizadas nos experimentos. Os resultados mostraram

que a reação é favorável em pH abaixo de 4,0. As menores áreas superficiais foram obtidas no menor valor de temperatura experimentado (500 °C) possibilitando, através da técnica de difração, identificar o pico característico da fase α do ferro, no ângulo de difração de raios X de 44,9°.

Composição	SiO ₂	CaO	Cl	Al ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
% _(m)	0,0118	0,0084	0,2033	0,0023	0,2185	99,27

Tabela 1 – Composição química do óxido de ferro recuperado da lavagem ácida

Fonte: Kim et al. (2009)

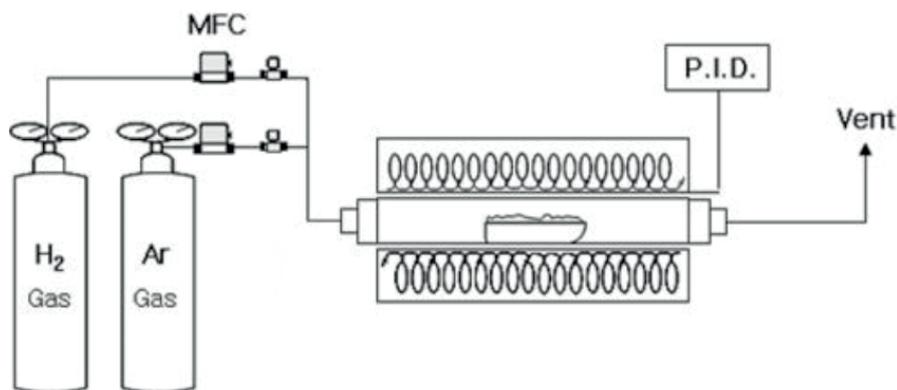
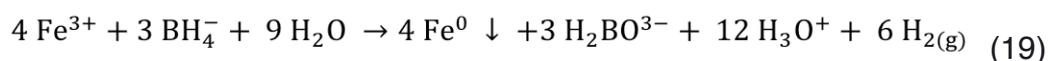


Figura 4 – Modelo esquemático de obtenção de FVZ via hidrogenação gasosa

Fonte: Kim et al. (2009)

Todavia, o processo mais simples e clássico, encontrado na literatura é realizado através da redução de sais de ferro, com o auxílio de um agente redutor, que na maioria dos casos é o borohidreto de sódio (SUN et al., 2006; CHI, 2007; SOEIRA, 2007; SOUZA, 2007; SUN et al., 2007; CHOI et al., 2008; HWANG et al., 2011). A reação (19) ocorre utilizando um mesmo volume das soluções, nas concentrações de 0,94 mol.L⁻¹ de NaBH₄ e 0,18 mol.L⁻¹ de FeCl₃. O borohidreto é adicionado lentamente ao sistema que já contém o sal férrico, e está sob agitação de 400 rpm. As nanopartículas formadas são separadas por filtração a vácuo, utilizando um papel de filtro de 0,2 μm de abertura. As partículas de ferro sintetizadas são então lavadas várias vezes com uma mistura (50%) de água deionizada com etanol, e antes devem ser armazenadas em solução alcoólica (etanol). O aparato experimental usado é ilustrado na Figura 5. Com esta metodologia, foi possível obter partículas com tamanho inferior a 10 nm.



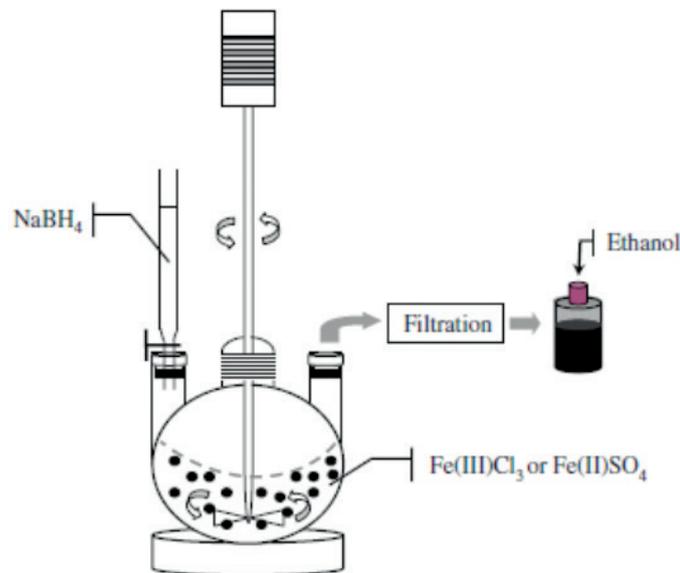


Figura 5 – Aparato experimental utilizado na síntese de nanopartículas de FVZ

Fonte: Sun et al. (2006)

Síntese de sílica nanoestruturada SBA-15

A aplicação da sílica, quando comparada com os diferentes tipos de materiais, como carbono, resinas e membranas feitas de nylon, se deve à melhor aglomeração das nanopartículas de FVZ nesse material amorfo. O aumento da aglomeração reduz drasticamente a reatividade e a mobilidade das partículas, durante o tratamento “*in situ*”. A sílica por ser um material inerte, biocompatível, não-tóxica e apresentar uma boa estabilidade térmica e química, permite uma melhor dispersão das nanopartículas de ferro estabilizadas em sua superfície (MARTÍNEZ et al., 2005; QIU et al., 2011).

A utilização da sílica nanoestruturada do tipo SBA-15, com uma estrutura altamente organizada, já é bastante conhecida e aplicada em diferentes áreas, tais como em processos catalíticos, em medicamentos (*drug delivery*) (SCARAMUZZI et al., 2011), e como suporte para imobilizar nanopartículas de FVZ bem dispersas (MARTÍNEZ et al., 2002). Este tipo de sílica é capaz de interagir com átomos, íons e moléculas, mas não apenas na superfície, como também dentro dos nanoporos de aproximadamente 10 nm de diâmetro.

O procedimento típico de preparo da sílica SBA-15 disponibilizado na literatura (ZHAO et al., 1998; WANG e LIU, 2005; SAAD et al., 2010; SCARAMUZZI et al., 2011; SUN et al., 2013) é baseado na utilização de 4,0 g de Pluronic P123 (Poly(ethylene glycol)- *block* – poly (propylene glycol)- *block*- poly (ethylene glycol) solubilizadas em mistura contendo 30 g de água e 120 g de uma solução de HCl (2 mol.L⁻¹), sob agitação, a 35 °C. Em seguida, é adicionado ao sistema uma quantidade (8,50 g) de ortosilicato de tetraetila (TEOS - tetraetilortosilicato), que deve permanecer sob agitação na temperatura mencionada. Após solubilizados e misturados os reagentes citados, a mistura então é aquecida a 80 °C,

que permaneceu durante uma noite sem agitação. O sólido produzido é, então, passa por lavagem com água várias vezes, é seco a 80°C, durante 24 horas. Após a etapa de secagem o material é calcinado a 500 °C, em atmosfera ambiente, por um período de 4 horas, a fim de remover os resíduos do P123 que não reagiram. Os resultados obtidos no trabalho de SUN et al. (2013) mostraram a existência de três diferentes picos de difração característicos da sílica SBA-15, que foram usados para suportar as nanopartículas de FVZ, sendo eles: 0,93; 1,6 e 1,8°, com uma estrutura hexagonal. Enquanto que, o ângulo característico de difração do FVZ suportado na sílica SBA-15 foi de 44,67°. Além disso, foi constatado que, conforme o ferro elementar vai sendo incorporado à sílica, a ordenação estrutural da SBA-15 decresce. Os ensaios se mostraram mais favoráveis em temperaturas e pressão atmosféricas. No trabalho de Saad et al. (2010) o pico característico de difração das nanopartículas de FVZ obtidas também foi em 44,67°. Na sílica, os ângulos de difração observados foram de 1,7 e 1,9°, indicando um material com característica amorfa. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão sugeriram uma estrutura hexagonal, com nanopartículas de FVZ bem dispersas na superfície da SBA-15, enquanto a distribuição de tamanho de partícula indicou que os grupos Si-OH da SBA-15 podem ser afetados pelas nanopartículas de FVZ, e o tamanho médio de poro da sílica variou entre 8 a 10 nm.

Processos Oxidativos Avançados

Os processos de tratamento de água e efluentes que ocorrem nas pressões e temperaturas próximas às das condições ambientais locais, e que envolvem a geração de radicais hidroxila, ($\bullet\text{OH}$) com velocidade de reação elevada, se tornaram conhecidos a partir de 1987 como Processos Oxidativos Avançados (POA) (GLAZE et al., 1987; MUNTER, 2001).

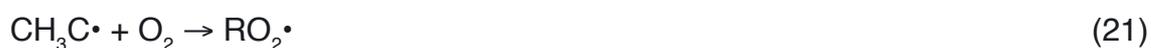
Esses processos podem ser usados para oxidar compostos orgânicos complexos encontrados em efluentes, e que apresentam dificuldade de serem degradadas, quimicamente, em compostos finais, como dióxido de carbono, água e alguns ânions inorgânicos (METCALF & EDDY, 2004). Os POA não apresentam seletividade durante a degradação dos compostos recalcitrantes que venham a ser mineralizados, independente da presença de demais compostos presentes do sistema (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MARTINS, 2011). Por esta razão, comumente são utilizados na etapa de polimento final de um sistema de tratamento de efluentes.

Geralmente, os radicais hidroxila são efetivos na destruição de compostos orgânicos, em decorrência de apresentarem vacâncias na estrutura eletrônica, apresentando uma grande afinidade em compartilhar elétrons (eletrófilos reativos) e, por isso, reagem rapidamente e não seletivamente com quase todos os compostos ricos em elétrons, presentes no meio.

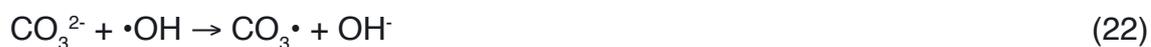
Uma vez gerados, esses radicais hidroxila podem reagir com os compostos orgânicos, por meio de diferentes mecanismos, tais como a abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e a adição de radicais (STASINAKIS, 2008).

A reação do radical hidroxila com os compostos orgânicos, conforme citado no parágrafo anterior, pode ocorrer através de três mecanismos distintos, que são mostrados a seguir:

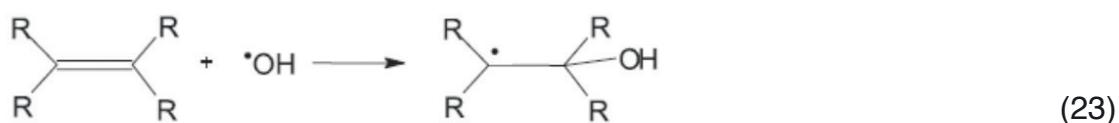
1) A reação entre o radical hidroxila e a matéria orgânica ocorre por abstração de hidrogênio (BRITO e SILVA, 2012), geralmente nas reações com hidrocarbonetos alifáticos, a partir de ligações covalentes existentes entre o carbono e o hidrogênio, promovendo a formação dos radicais orgânicos R•, demonstrada na reação (20). Posteriormente, ocorre a adição de oxigênio molecular, formando um radical peróxido (reação 21) intermediário, que inicia as reações térmicas em cadeia levando à degradação dos produtos finais desejados, isto é, dióxido de carbono e água.



2) A reação de transferência de elétrons só ocorre quando a adição radicalar e abstração por hidrogênio não são favoráveis. Ela é caracterizada, principalmente, pela conversão dos radicais hidroxila ao íon hidroxila (OH⁻), ilustrado na reação (22). Esse tipo de reação é indesejável, pois consome mais radical hidroxila, diminuindo, assim, a eficiência do processo de degradação do contaminante desejado.



3) No mecanismo de adição radicalar, ocorre o ataque do radical (HO•) à matéria orgânica (NOGUEIRA et al., 2007; SCAL, 2010). O radical hidroxila (HO•) participa em reações de adição a sistemas insaturados, conduzindo à formação de radicais orgânicos. Em seguida, os radicais secundários gerados ao longo dessas reações podem novamente reagir com outros radicais (HO•) disponíveis, ou com outros compostos, seguindo uma série de reações em cadeia, até cessar os radicais hidroxila disponíveis no sistema, conforme representado na reação (23). Durante a etapa de geração de compostos intermediários, estes podem ser mais ou menos tóxicos comparado ao composto original, mas que no final da reação podem ou não ser degradados.



A predominância de um desses mecanismos é dependente de fatores como a concentração de substrato orgânico a ser degradado, bem como a recalcitrância (BRITO e SILVA, 2012).

De maneira geral, o mecanismo mais comum e aceito para a degradação de um composto orgânico genérico (R) pelo radical hidroxila, é dado através da abstração de hidrogênio até o composto ser totalmente oxidado (MUNTER, 2001; NOGUEIRA et al., 2007; AMORIM et al., 2009), conforme pode ser observado nas reações (24-27).



O radical hidroxila gerado durante o processo de oxidação possui um elevado valor de potencial de oxidação eletroquímico, principalmente quando comparado aos demais agentes oxidantes utilizados nos demais processos, só ficando abaixo do elemento flúor (METCALF & EDDY, 2004). A comparação do valor de potencial pode ser observada na Tabela 2. Esse elevado valor do potencial de oxidação faz com que a reação oxidante antes não realizada por agentes cloretantes, ozonizantes e oxigenados seja efetivada através deste tipo de radical, permitindo, degradar as substâncias recalcitrantes (CERNA, 2008).

Agente oxidante	Potencial de	POE com relação ao
	oxidação eletroquímico – POE	cloro
		(Volts)
Flúor	3,06	2,25
Radical hidroxila (HO•)	2,80	2,05
Oxigênio (atômico)	2,42	1,78
Ozônio	2,08	1,52
Peróxido de hidrogênio	1,78	1,30
Radical hidroperoxila (HO ₂ •)	1,70	1,25
Hipoclorito	1,49	1,10
Cloro	1,36	1,00
Dióxido de cloro	1,27	0,93
Oxigênio (molecular)	1,23	0,90

Tabela 2 – Comparação do potencial de oxidação para diferentes agentes oxidantes

Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2004) e Legrini et al. (1993)

Os radicais hidroxila necessários para efetuar a degradação dos compostos orgânicos complexos podem ser gerados com o uso de diferentes agentes oxidantes, tais como o

ozônio, o peróxido de hidrogênio, óxido de titânio, radiação UV, combinações como O₃/H₂O₂, O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV, e da combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos. Todavia, os mais empregados comercialmente são peróxido de hidrogênio combinado com UV, dióxido de titânio combinado com UV e reações do tipo Fenton (AMORIM, 2009).

Os POA podem ser divididos em dois tipos de processos: homogêneos e heterogêneos, conforme mostrado na Tabela 3, para os principais sistemas encontrados na literatura (METCALF & EDDY, 2004). Os processos homogêneos ocorrem quando o catalisador e o substrato formam apenas uma única fase. Já os heterogêneos ocorrem em sistemas polifásicos, na qual o catalisador e o substrato formam mais de uma fase.

Sistemas	Irradiação	Tipos
Homogêneos	Presença	H ₂ O ₂ , O ₃ ; Fenton; ultrassom, combinados com UV, feixe de elétrons, O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
	Ausência	H ₂ O ₂ , O ₃ ; O ₃ /H ₂ O ₂ , Fenton;
Heterogêneos	Presença	O ₂ /SC; H ₂ O ₂ /SC/UV
	Ausência	Eletro-Fenton; O ₃ /catalisador

Tabela 3 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Fonte: Adaptados de Legrini et al. (1993); Metcalf & Eddy (2004)

Este trabalho não se estenderá na fundamentação teórica para todos os tipos de POA, pois o foco principal é o processo Fenton, que será abordado no tópico a seguir.

Processo Fenton

O processo Fenton foi descoberto por H. J. H. Fenton (1894). Este processo na época era baseado na oxidação do ácido málico, através da reação dos íons ferrosos com o peróxido de hidrogênio, em ambientes na ausência de luz, gerando íons férricos, radical hidroxila e o íon hidroxila, conforme é mostrado na reação (28).



O processo Fenton utiliza um ou mais agentes oxidantes (H₂O₂ e/ou O₂) na presença de um catalisador, que geralmente é um sal ou óxido metálico de ferro. A utilização do elemento ferro, já elucidada no item 2.1, e demais reagentes empregados no processo, se deve à fácil obtenção, e são relativamente acessíveis economicamente e biocompatíveis, quando comparados aos demais processos de tratamento de efluentes existentes.

Todavia, nem sempre a utilização do processo Fenton pode levar à mineralização total de alguns compostos orgânicos. Como o processo não é seletivo, ele pode gerar, em

alguns casos, compostos com maior ou menor grau de toxicidade, durante as etapas de degradação de um composto recalcitrante. Mesmo assim, o processo Fenton vem sendo amplamente utilizado com sucesso na degradação de compostos, como formadeído, dodecilbenzenosulfonato de sódio, ácido *p*-toluenosulfônico, azo-corantes, *p*-nitrofenol, metil-terbutil-éter, trinitrotolueno, bifenilas policloradas e outros compostos (ECKENFELDER et al., 1992; PARSONS, 2004; SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005).

A Figura 6 apresenta um modelo esquemático do tratamento, utilizando a reação de Fenton, em regime batelada (GOGATE e PANDIT, 2004). O reator utilizado não é pressurizado e deve possuir resistência ao meio ácido, devido ao pH da reação ser baixo para a viabilidade reacional do processo.

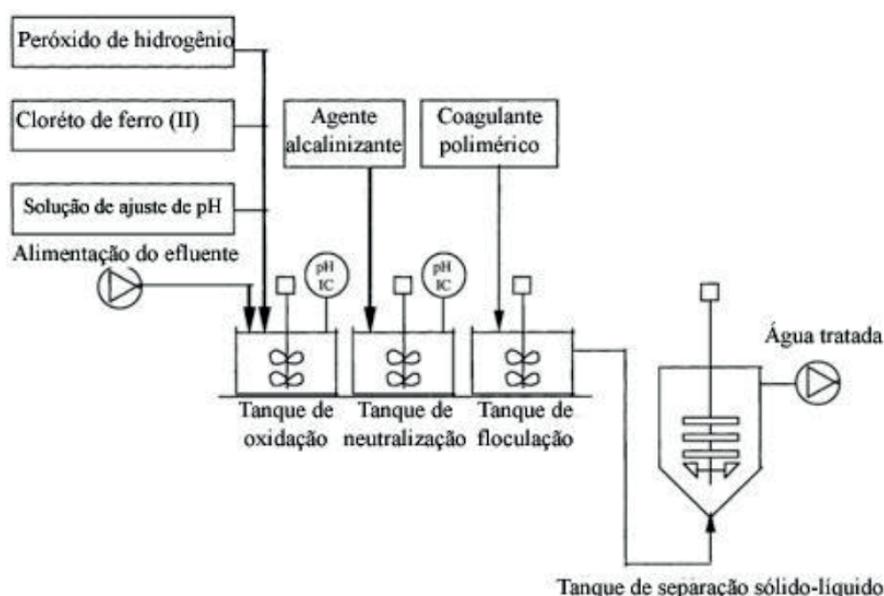


Figura 6 – Modelo ilustrativo de um processo do tipo Fenton

Fonte: Adaptado de Gogate e Pandit (2004)

Durante a oxidação, a ordem de adição dos reagentes químicos é importante. Primeiro, o reator deve ser preenchido com o efluente. Segundo, o pH deve ser ajustado com ácido diluído, para prevenir a formação de compostos de ferro. Em terceiro, o sal contendo íons de ferro é adicionado ao sistema. Deve ser observado que o valor do pH que está sendo monitorado tende a diminuir, devido a adição controlada do sal de ferro. Em quarto, ocorre a introdução lenta do peróxido de hidrogênio. Na etapa de neutralização, é utilizada cal ou NaOH, para ajustar o pH do sistema para valores entre 6 e 9. Nesta região de pH ocorre a formação de lodo que contém ferro, reduzindo a quantidade dos sólidos totais dissolvidos, e a precipitação, principalmente do hidróxido férrico. Além disso, pode ocorrer a precipitação de outros metais presentes em solução. Em seguida, os agentes coagulantes podem ser adicionados ao sistema, para contribuir para a etapa de floculação. Os sólidos, então, são separados por sedimentação, flotação ou filtração.

Diversos mecanismos são citados na literatura (ECKENFELDER et al., 1992; PARSONS, 2004; DENG e ENGLEHARDT, 2006; AGUIAR et al., 2007; NOGUEIRA et al., 2007; VALDÉS-SÓLIS et al., 2007; BRITO e RANGEL, 2008; STASINAKIS, 2008) para representar as reações envolvidas, no processo Fenton, que são mostradas na Tabela 4.

A reação (30) é a principal reação desejada e ocorre a partir da presença das substâncias reagentes, e deverá ser testada para que esta ocorra com eficiência. Terminada a reação (30), dependendo do pH, se inicia a geração de precipitados de hidróxido férrico (36), constituindo o lodo do processo. Após a etapa de neutralização, pode-se estimar a quantidade de lodo gerada no processo.

A reação (33) é observada quando a concentração de peróxido de hidrogênio está em excesso, e este, ao invés de gerar radicais hidroxila, acaba consumindo os radicais hidroxila que serviriam para degradar o composto recalcitrante. Logo, haverá a formação do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), que possui um potencial eletroquímico menor que o radical hidroxila (ilustrado na Tabela 2), diminuindo a eficiência do processo.

Embora o Fe^{3+} possa ser reduzido a Fe^{2+} por meio da reação (31), a taxa na qual esta reação de redução do ferro ocorre é bem mais lenta, comparada com a reação (30). Isso faz com que o íon férrico formado no sistema venha precipitar na forma de complexos de hidróxido férrico, principalmente se houver um aumento no valor do pH do sistema. E, conseqüentemente, haverá a formação indesejada de lodo no processo.

Reação	k [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$]
<i>Reações iniciais</i>	
$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2$	(29)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	63,0 (30)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OOH})^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}_3\text{O}^+$	0,001 – 0,01 (31)
$\text{OH}^- + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH}$	(32)
<i>Reações de propagação</i>	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \leftrightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$ (33)
$\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	(34)
$\text{HO}_2\cdot + \text{OH}^- \leftrightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^- + 0,5\text{O}_2$	(35)
<i>Reações de terminação</i>	
$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \times 10^8$ (36)
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{HO}_2\cdot \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2,5\text{O}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$	$1,2 \times 10^6$ (37)
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	(38)
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(39)

Tabela 4 – Etapas do mecanismo reacional e algumas das constantes cinéticas do processo Fenton

Fonte: Adaptados de Stasinakis (2008), Nogueira et al (2007) Aguiar et al (2007), Brito e Rangel (2008)

O mecanismo apresentado para descrever a reação de Fenton com os intermediários gerados foi sugerido por Kremer (1999), e é ilustrado na Figura 7.

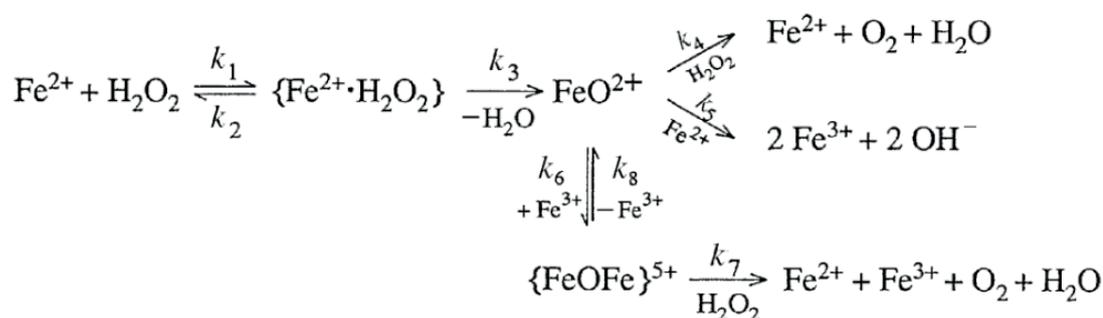


Figura 7 – Mecanismos da reação Fenton

Fonte: Kremer (1999)

A reação inicia com a formação reversível de um intermediário primário $\{\text{Fe}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}_2\}$ do Fe^{2+} e H_2O_2 (troca de uma molécula de água pela hidratação da camada dos íons Fe^{2+} pelo H_2O_2). Através do complexo primário, um intermediário secundário é formado (FeO^{2+}) pela perda de uma molécula de H_2O . Essa segunda espécie formada é chave da reação intermediária. Ela pode reagir tanto com os íons Fe^{2+} produzindo Fe^{3+} (k_5), ou com o H_2O_2 para produzir O_2 (k_4). O FeO^{2+} ainda pode reagir também com o íon Fe^{3+} e formar uma espécie binuclear $\{\text{FeOFe}\}^{5+}$ (k_6). Essa espécie binuclear pode reagir com o H_2O_2 e produzir O_2 (k_7) ou se decompor formando novamente o composto intermediário secundário citado (FeO^{2+}) e íons Fe^{3+} (k_8).

Outros mecanismos também foram propostos na literatura (BOSSMAN et al., 1998; BACADIT et al., 2007). Neles são detalhadas as etapas de geração dos complexos de ferro de alta valência (Fe^{4+}), durante a oxidação dos íons ferrosos e férricos do sistema, que é diretamente dependente dos valores de pH do meio reacional.

Quando todos os reagentes da reação de Fenton estão presentes dissolvidos na fase aquosa, esse processo é então caracterizado como Fenton homogêneo, conforme foi descrito anteriormente. É na fase mencionada que ocorrem as principais reações de oxidação da substância recalcitrante. Mesmo sabendo da ocorrência da geração de lodo, e este tendendo a formar um precipitado com o aumento de pH, pode-se dizer que esta fase sólida formada não faz parte do processo principal, não sendo então caracterizada como outra fase no sistema.

Há existência ainda de um processo conhecido como *Fenton-like*. Nele ao invés de se usar o íon ferroso, há a possibilidade de utilizar outros íons metálicos, com menor potencial de oxidação (WALLING, 1998; GOLDSTEIN e MEYERSTEIN, 1999), como Cu^{1+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{3+} . Os compostos metálicos desses íons (em alguns casos combinados, como é o caso do BiFeO_3 , estudado por Song et al. (2012)) reagem com o

peróxido de hidrogênio e geram radicais hidroxila, que permitem degradar os compostos recalcitrantes desejados em espécies oxidadas, dimerizadas ou reduzidas, conforme é mostrado na Figura 8. Todavia, em alguns casos, os íons metálicos apresentados geram algum tipo de impacto aos ecossistemas, pois além de alguns serem metais pesados, não degradam de forma natural, há necessidade de um tratamento após o uso na reação de oxidação com peróxido de hidrogênio.

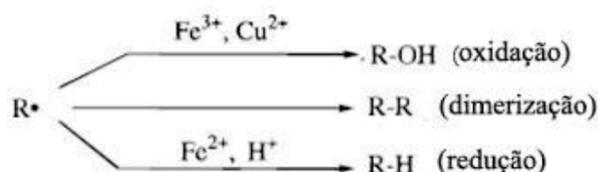


Figura 8 – Possíveis espécies geradas no processo *Fenton-like*

Fonte: Adaptado de Walling (1998)

Os processos envolvendo *Fenton-like* ocorrem através da adição de íons férrico na presença de peróxido de hidrogênio, que promovem a formação de radicais hidroxila em dois estágios (DE LAAT e GALLARD, 1999; JIANG et al., 2010; DIYA'UDDEN et al., 2012): o primeiro sendo a formação do complexo Fe(III)-H₂O₂, reação (40), seguido pela decomposição do complexo mencionado, formando íons Fe²⁺ e radicais hidroxila e hidroperoxila ($\cdot\text{OH} / \text{HO}_2\cdot$), ilustrado na reação (41). No segundo estágio, os íons Fe²⁺ que foram gerados pela quebra do complexo, degradam o H₂O₂, gerando, os radicais hidroxila necessários para a degradação do composto desejado, como ocorre na reação do Fenton. Algumas das reações são ilustradas na Tabela 5. Todavia, a redução do íon Fe³⁺ a Fe²⁺ possui uma tendência termodinâmica bem menor comparada à oxidação do íon Fe²⁺ a Fe³⁺, e as reações do processo são muito mais sensíveis a variações de pH do sistema e dosagem de ferro em solução.

Reação	<i>k</i>	
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}\cdots\text{OOH}^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$	$3,1 \times 10^{-3}$	(40)
$\text{Fe}\cdots\text{OOH}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot$	$2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	(41)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$	$63,0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(42)
$\cdot\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(43)

Tabela 5 – Reações e constantes reacionais do processo *Fenton-like*

Fonte: Adaptados de De Laat (1999), Diya'uddin et al (2012), Jiang et al (2010)

Apesar de ambos os processos possuírem uma eficiência similar na remoção de

compostos orgânicos, a reação de Fenton convencional alcança uma maior remoção de DQO, e uma maior razão entre DBO_5 e DQO, comparados à reação *Fenton-like*. O pH ótimo para a reação convencional é de 3,0, abaixo do valor de pH ótimo para a reação de *Fenton-like*, (4,5), (KREMER, 1999), sendo esta diferença uma vantagem do processo.

Existe uma variedade de processos Fenton, aplicados no tratamento de efluentes e na remediação de solo que são patenteados e conhecidos no ramo industrial (PARSONS, 2004). Dentre eles tem-se: IROX® (GUROL e SHU-SUNG, 1998), Geo-Cleanse®, CleanOX, ISOTECHSM, BIOX®, etc. Todos os processos com exceção do IROX, são processos *in situ* nos quais o catalisador é injetado no subsolo do ambiente por diferentes técnicas.

Além do Processo Fenton, outros processos industriais envolvendo a aplicação de POA, utilizando outros agentes oxidantes, tais como ozônio e óxido de titânio, na presença ou não de radiação ultravioleta, também são utilizados comercialmente (USEPA, 1998), e possuem várias unidades em funcionamento. Esses processos não empregam mais o processo Fenton. São eles: RAYOX®, Magnum CAV-OX®, WEDECO, U. S. Filter, Matrix, PTI, ZENTOX e KSE AIR.

Assim como todos os processos, o sistema Fenton também possui as devidas limitações. Muitos dos constituintes presentes no sistema podem afetar a reação característica do processo, e podem atrapalhar ou interromper a degradação de um determinado tipo de composto recalcitrante. Para se ter uma boa eficiência no processo é necessário controlar algum dos parâmetros, como pH, temperatura, concentração de peróxido de hidrogênio, concentração de íons ferrosos, razão da quantidade de ferro e peróxido de hidrogênio, presença de oxigênio no sistema, concentração inicial dos poluentes, concentração de ânions inorgânicos e a natureza do ligante.

O potencial hidrogeniônico afeta diretamente a taxa reacional do processo Fenton (PIGNATELLO e SUN, 1995; PARSONS, 2004; SASSANO, 2008). Ela será a maior possível em pH próximo de 3,0, mais especificamente em 2,8, conforme pode ser facilmente notado na Figura 10. Neste valor de pH há uma maior quantidade de formação de complexos de ferro e uma menor quantidade de íons em solução, conforme mostrado na Tabela 4. As diferentes espécies químicas de ferro formadas, dependendo do valor de pH, conforme Tabela 6, propiciarão a formação de radicais hidroxilas. Caso ocorra um aumento no valor do pH, os radicais hidroxila tendem a deixar de existir no meio reacional. O meio ácido (pH = 3,0) é de fundamental importância ao sistema, pois a acidez não permite a formação exagerada de compostos hidroxilados de ferro, que precipitam no Fenton homogêneo, formando o lodo indesejado ao sistema. Além do mais, o ambiente ácido gerado pela presença de íons hidrônios em solução, favorece a decomposição do peróxido de hidrogênio, que desloca o equilíbrio para a geração de radical hidroxila no sistema. O aumento de pH, portanto, retarda a velocidade de geração de radicais hidroxila, devido à menor quantidade de íons de ferro em solução, mostrado na Figura 10, e que são necessários para formação

de radicais hidroxila. Todavia, se o ferro da reação estiver suportado em algum tipo de material, como ocorre no Fenton heterogêneo, a faixa de pH do sistema torna-se mais ampla, conforme já mencionado, pois não haverá a formação de lodo no final do processo.

pH	Espécie química
1,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
2,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$
4,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$

Tabela 6 – Dependência do pH do meio e as diversas formas de espécies ferrosas em solução
 Fonte: Pacheco e Peralta-Zamora (2004); adaptado de Neyens e Baeyens (2003)

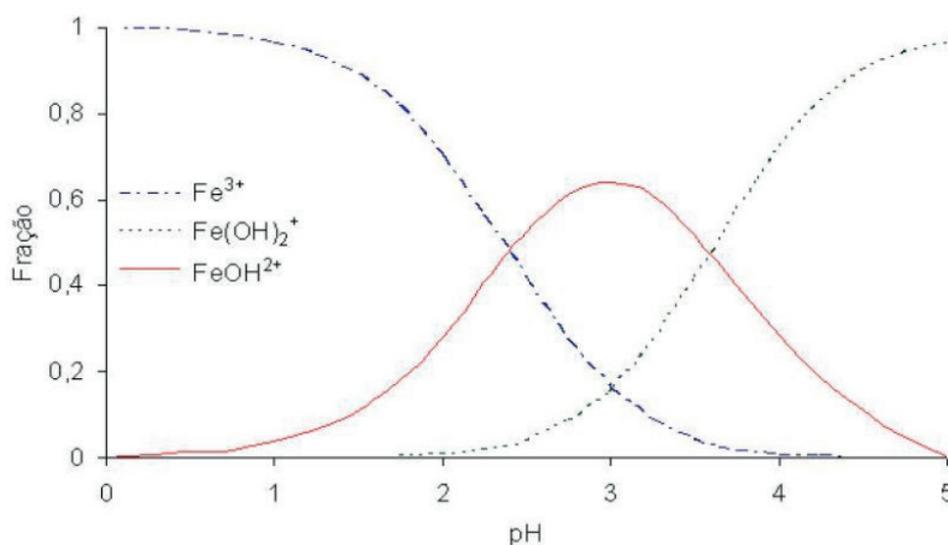


Figura 9 - Distribuição das espécies de Fe^{3+} em solução aquosa em função do pH
 Fonte: Sassano (2008)

Em condições aeradas ou não, há um aumento no valor do pH, se os sistemas não forem tamponados. Entretanto, este efeito é mais pronunciado em condições aeradas. O aumento do pH favorece a formação de precipitados de hidróxido de ferro, os quais podem, eventualmente, formar uma camada sobre a superfície do metal e inibir a reatividade do processo (PEREIRA e FREIRE, 2005).

Caso haja a necessidade de ajuste do pH, para um valor desejado, a solução tampão também tem um efeito na degradação do processo. Para isso, foi observado que o ácido acético oferece uma máxima eficiência de degradação do processo, quando comparado com os tampões preparados com fosfatos e sulfatos. Tal fato se justifica pela formação dos complexos estáveis do íon férrico que são formados nessas condições, através do emprego desses ânions (PIGNATELLO, 1992).

Sob os aspectos fundamentais termodinâmicos, uma reação é considerada espontânea quando a variação da energia livre de Gibbs padrão reacional é menor que zero. Como

esta energia é uma função de estado da temperatura, o processo então se torna totalmente dependente desta variável.

Como as reações envolvidas (Tabela 4) na reação Fenton são exotérmicas, a eficiência de degradação de substâncias recalcitrantes não é afetada pela temperatura para uma faixa de 10 – 40 °C. Todavia, se a temperatura da reação aumentar para valores acima de 40 °C, é recomendada a refrigeração do sistema (RIVAS et al., 2001). Isso pode aumentar a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio, mostrado na reação (29). Se o sistema de arrefecimento da temperatura do efluente apresentar problemas, adições sucessivas de peróxido de hidrogênio podem ser utilizadas para suprir a decomposição (NESHEIWAT e SWANSON, 2000).

A decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio e suas variáveis termodinâmicas são apresentadas na Tabela 7. Nesta Tabela é possível constatar a espontaneidade da reação (29), assim como as elevadas constantes termodinâmicas, para uma faixa de temperatura variando entre 0 e 100 °C.

A temperatura ótima recomendada para o processo envolvendo a reação de Fenton é de 30 °C (LIN e LO, 1997).

T	ΔH	ΔS	ΔG	K
°C	kJ	J/K	kJ	
0	-156.926	-86.643	-133.260	3,06E+25
10	-150.440	-62.929	-132.622	2,94E+24
20	-149.963	-61.271	-132.001	3,33E+23
30	-149.486	-59.671	-131.396	4,39E+22
40	-149.012	-58.134	-130.807	6,62E+21
50	-148.544	-56.662	-130.233	1,13E+21
60	-148.081	-55.251	-129.674	2,15E+20
70	-147.622	-53.895	-129.128	4,55E+19
80	-147.168	-52.589	-128.596	1,05E+19
90	-146.717	-51.330	-128.076	2,65E+18
100	-146.269	-50.113	-127.569	7,23E+17

Tabela 7 – Dados termodinâmicos da reação de decomposição do peróxido de hidrogênio para diferentes temperaturas

Fonte: Roine (2006)

No trabalho de Zhang et al (2005) utilizando o processo Fenton para a remoção de compostos orgânicos de lixiviado de aterro sanitário, a temperatura utilizada foi entre 13 e 37 °C, o que permitiu observar que um pequeno aumento de temperatura dentro da faixa mencionada que propiciou um aumento na remoção da DQO final. Concluiu-se, no trabalho, que o aumento da remoção de compostos orgânicos, devido ao aumento da

temperatura, é relativamente pequeno.

A concentração de peróxido de hidrogênio é uma variável relevante da reação de Fenton. Ela será responsável pela eficiência global de degradação do processo (KANG e HWANG, 2000). Geralmente, é observado que o percentual de degradação do poluente aumenta com a dosagem de peróxido de hidrogênio até um valor ótimo. O excesso de peróxido de hidrogênio captura radicais hidroxila, conforme mostrado na reação (33), diminuindo a eficiência de degradação de um determinado composto. Logo, para cada efluente deve ser realizado um estudo em escala laboratorial para avaliar a concentração ótima de peróxido de hidrogênio (KANG e HWANG, 2000; KWON et al., 1999).

Com relação à concentração de íons ferrosos em solução, a taxa de degradação aumenta com o incremento da concentração dos íons de ferro (LIN e PENG, 1995). Um aumento exagerado na concentração desses íons propiciará um aumento na quantidade de sais de ferro que não serão utilizados, contribuindo, para o aumento de STD no efluente, podendo ultrapassar os limites de descarte permitidos. Para isso, torna-se necessária a realização de ensaios experimentais de bancada, a fim de determinar a concentração ótima de íons ferrosos, que deve ser adicionada a cada sistema, para a degradação do efluente (LIN e PENG, 1995; LIN et al., 1999).

A razão mássica de ferro (II) e de peróxido de hidrogênio pode afetar a geração de radicais hidroxila e a possível degradação de um determinado composto (WANG e LEMLEY, 2001). A proporção mássica teórica sugerida de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é de 1: 10, para as reações de Fenton.

O excesso de oxigênio no sistema reacional reduz a quantidade de íons ferrosos disponível para gerar os radicais hidroxila (BALMER e SULTZBERGER, 1999), favorecendo a produção de oxalatos de ferro (III). Estes compostos, dependendo do valor de pH, principalmente se o meio estiver alcalino, propiciarão a formação dos hidróxidos de ferro, aumentando, a concentração de lodo no sistema e uma menor degradação dos poluentes orgânicos. Para suprir esse problema é aconselhável conduzir os experimentos em ambientes com atmosfera de nitrogênio ou em atmosfera local controlada (BALMER e SULTZBERGER, 1999; UTSET et al., 2000).

Geralmente, a baixa concentração inicial dos poluentes torna mais fácil e eficiente alguns tipos de remediação de poluentes (KWON et al., 1999). Porém, para efluentes industriais, cujas concentrações são elevadas, não é necessária a diluição dos mesmos, para que a degradação desejada seja realmente alcançada. Em alguns casos, o tratamento físico associado ou não ao químico já consegue reduzir a concentração do efluente no sistema (KWON et al., 1999; BENITEZ et al., 2001).

As taxas de degradação do processo Fenton podem decair devido à presença de alguns ânions que podem consumir os radicais hidroxila, ou formar complexos não reativos com o ferro (III). A inibição da degradação foi observada durante a reação de um determinado

poluente, quando existiam em solução íons sulfatos, cloretos, nitratos e percloratos. Dentre os mencionados, o íon sulfato foi o maior inibidor do processo, reduzindo a reatividade do ferro (III), de acordo com Kiwi et al (2000). Observou-se, também, que o íon cloreto foi responsável pelo sequestro de radicais hidroxila, e também que, di-hidrogeno fosfato reage com os íons férricos, formando complexos de ferro (III) não reativos (KIWI et al., 2000; LU, 2000).

Processo Fenton Heterogêneo

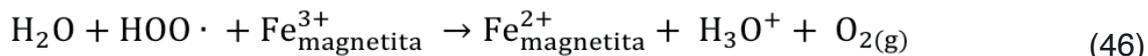
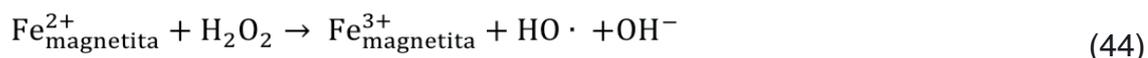
Quando a fonte de ferro usado como catalisador na reação do processo Fenton for uma fase sólida insolúvel, como, por exemplo, goetita (α -FeOOH), hidróxido de ferro, ferro metálico suportado em sílica, em especial a SBA-15, ou alumina, materiais carbonáceos, e argilas, haverá uma predominância no sistema, fazendo com que este seja classificado como um processo Fenton heterogêneo (BRITO e RANGEL, 2008; LIU et al., 2008).

Há ainda a aplicação de materiais, como metais nobres suportados, sais de metais e os respectivos complexos, óxidos de metais de transição lepidocrocita (γ -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), pirrotita (Fe_{1-x}S , $0 < x < 0,2$), ferrihidrita ($\text{Fe}_5^{3+}\text{O}_3(\text{OH})_9$), ferro vanadato (FeVO_4), pirita ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$) e outras diferentes espécies de ferro, que são suportadas em material sólido e que vêm sendo utilizadas (ZHANG et al., 2012) em reações de Fenton heterogêneo.

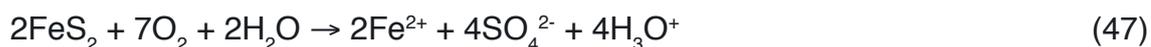
Comparando com o processo homogêneo, o processo Fenton heterogêneo se sobrepõe ao convencional, devido à menor quantidade de ferro dissolvido existente em solução, necessária para promover a degradação de um determinado composto. Além disso, permite facilitar a recuperação do ferro no final do processo, e operar o sistema em uma maior faixa de abrangência do valor de pH, pois há uma menor dissolução dos íons de ferro em solução, a reação acaba ocorrendo na superfície do óxido de ferro (ANEGGI et al., 2012).

Em um dos trabalhos do processo Fenton heterogêneo, estudado por Costa et al (2010), foi utilizada uma combinação de Fe_3O_4 e Fe° , moído que propiciou um aumento significativo da reação de Fenton, para redução de lama vermelha, contendo cromo VI. O efeito termodinâmico favorável da transferência de elétrons da espécie metálica para o íon Fe^{3+} da magnetita durante a reação pode regenerar o Fe^{2+} da magnetita, que é uma espécie ativa, necessária para a ocorrência da reação de Fenton. Um mecanismo simplificado é mostrado nas reações (44 – 46). Nele, a decomposição de um determinado composto é iniciada pela redução do H_2O_2 que propicia a oxidação do Fe^{2+} ao Fe^{3+} da magnetita, gerando assim os radicais hidroxila desejados pela transferência de elétrons. Foi observado que durante os experimentos conduzidos em temperaturas de 500 e 600 °C, foram obtidos ferro elementar de elevada atividade para redução de Cr (VI) presente

na solução. Este ferro elementar sintetizado permitiu reduzir até 80% do cromo presente após 180 minutos de reação.



A utilização de pirita (FeS_2), estudada por Bae et al. (2013) no sistema Fenton, tem sido bastante eficiente na remoção de poluentes orgânicos presentes em efluentes, como por exemplo na degradação do diclofenaco. Na degradação deste composto, ocorreu um rápido decaimento do pH, quando se aumentou a concentração de pirita e, com a adição do peróxido de hidrogênio no sistema, ocorreu uma maior diminuição do valor de pH para 3,0. Esta redução de pH foi justificada pela rápida dissolução da pirita na suspensão, em condições aeróbias, e pela oxidação da pirita pelo peróxido de hidrogênio. O mecanismo de catálise da pirita é mostrado, nas reações (47-49).



A geração de íons H_3O^+ no sistema durante a catálise da pirita propicia a formação de íons ferrosos que são essenciais para a reação de Fenton. Porém a degradação do diclofenaco é bastante sensível à variação de pH devido ao pK_a de 4,15 desse fármaco. Ainda assim, o uso da pirita no processo Fenton foi muito mais efetivo na degradação do diclofenaco, quando comparado ao Fenton clássico com sais de ferro (BAE et al., 2013).

Existem diversos trabalhos na literatura (CATRINESCU et al., 2003; KUSIC et al., 2006; KASIRI et al., 2008; TEKBAS et al., 2008;) que abordam a utilização da zeólita como um catalisador sólido no processo Fenton heterogêneo. Aleksic et al. (2010), avaliaram a aplicação da zeólita para degradar um azo-corante. Foi observado que a lixiviação do catalisador de ferro suportado na zeólita é menor em valores de pH próximos à neutralidade, resultando em menores concentrações de ferro solubilizado após o tratamento. A vantagem na utilização do catalisador heterogêneo em comparação ao Fenton homogêneo, no qual são adicionados sais de ferro II e III, é que o processo pode ser realizado em meios fracamente ácidos, minimizando a adição de ácido ou base ao sistema, enquanto que no processo Fenton homogêneo, o pH deve ser controlado em valor próximo de 3,0. Além do mais, a quantidade de ferro dissolvido do suporte da zeólita, neste tipo de sistema, é dezessete vezes menor que no processo Fenton homogêneo, gerando uma quantidade de sólidos suspensos totais muito menor.

Em uma das fases de um catalisador de nanopartículas de ferro encontrou-se diferentes formas do FeO(OH), como a α -goetita e β -akagenita (BACH et al., 2010). O catalisador empregando a goetita é patenteado (GUROL e SHU-SUNG, 1998) como IROX[®]. Estas formas foram responsáveis pela formação de radicais hidroxila, conforme é ilustrado na Figura 9, que propiciam a degradação de um composto orgânico. Neste sistema, foi possível reutilizar o catalisador por seis vezes consecutivas, sem a perda da atividade catalítica.

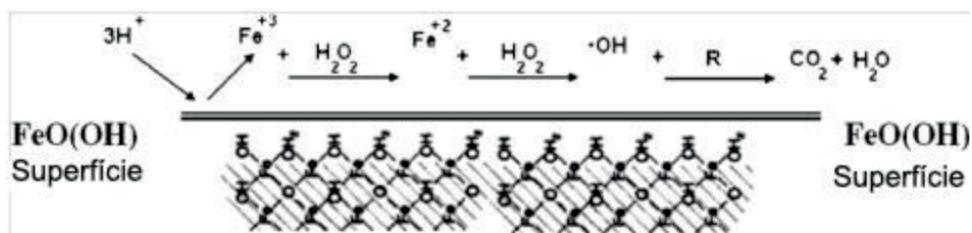


Figura 10 – Mecanismo proposto da mineralização de poluentes orgânicos na superfície do FeO(OH)

Fonte: Adaptado de Bach et al (2010)

Existe uma tendência de desenvolvimento de catalisadores baseados em nanopartículas esféricas de FVZ, para serem utilizados na reação de Fenton heterogêneo. A degradação do organoclorado 4-cloro-3-metilfenol (CMP), estudada por Xu e Whang (2011), ocorreu em 1 minuto em pH igual a 3,0. O aumento do pH para 6,0 retardou a reação, passando a levar 15 minutos. O aumento da concentração do composto fez com que a degradação levasse um longo tempo, devido à adsorção competitiva do CMP na superfície do catalisador, reduzindo à formação do radical hidroxila que é essencial ao sistema. Ao final do processo Fenton, as nanopartículas de FVZ não se mantiveram ativas. Foi observado que após a utilização do FVZ como catalisador houve a formação de lepidocrocita (γ -FeOOH), com estrutura semelhante a flocos. Isso mostrou que o FVZ sem suporte é instável durante a reação de Fenton.

Nanopartículas de Fe_3O_4 suportadas em PEDOT (poli(3,4-etilenodioxitiofeno) vem sendo utilizadas por Shin et al (2008) como catalisador na reação de Fenton para degradar corantes. Um favorecimento na atividade catalítica foi observado quando se utilizou o PEDOT, em diferentes valores de pH (4,5; 7,5 e 9,0). Assim como foi observado no trabalho de Xu e Whang (2011), o aumento no valor de pH para a faixa alcalina, reduziu a velocidade de degradação dos corantes avaliados devido à redução dos íons ferro em solução. O ambiente ácido da reação de Fenton não danificou a camada de PEDOT. A transferência de elétrons entre as nanopartículas de ferro e o H_2O_2 parece ter sido facilitada pela presença do polímero PEDOT, favorecendo a atividade catalítica do polímero. Os experimentos mostraram que o suporte polimérico foi mais vantajoso, quando comparado com a ausência do mesmo no sistema Fenton.

Além dos polímeros orgânicos e óxidos metálicos inorgânicos, há também o uso de materiais de elevada área superficial, que são as sílicas, que vêm sendo usadas como material suporte em catálise heterogênea (GARCIA et al., 2004).

Óxidos de ferro suportados em sílica mesoporosa SBA-15 preparado por diferentes métodos foram relatados por Xiang et al. (2009). O método de co-condensação apresentou uma melhor atividade catalítica, comparado com o método de impregnação. A conversão de fenol ao término do experimento foi de 100% e a redução do COT foi de 46,8%, na temperatura de 25 °C. Aumentando a temperatura do sistema para 40°C, a redução do COT foi de 55,5%. Foi ainda observado que após o terceiro ciclo de experimentos da reação de Fenton, a quantidade de ferro lixiviado era menor que 0,1 mg.L⁻¹, e não foi notada mudança significativa da conversão de fenol e redução do COT na temperatura de 40°C.

A utilização de outros nanomateriais na reação de Fenton heterogêneo também vem sendo estudada (DHAKSHINAMOORTHY et al., 2012). Dentre estes, pode-se citar as nanopartículas de paládio suportadas em alumina, os nanocristais de manganês suportados em sílica SBA-15, as nanopartículas de óxido férrico suportadas em alumina revestida com sílica SBA-15, as nanopartículas de ouro suportadas em vários sólidos, como a hidroxiapatita, grafite, óxido férrico e óxido de titânio, a fim de oxidarem compostos orgânicos.

Analisando os tipos de Processos Oxidativos já reportados anteriormente, com o emprego de diversos materiais no tratamento de um tipo de efluente, apresentando bons resultados no tratamento, este trabalho está voltado para um estudo específico do processo Fenton, nas quais as nanopartículas de ferro elementar suportados em nanopartículas de sílica, na reação de Fenton, buscando avaliar, a remoção de cor de um corante reativo, concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio, pH e temperatura.

Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a aplicação de nanopartículas de FVZ suportadas em sílica SBA-15, na degradação de um corante reativo pelo processo Fenton.

Para tal, as seguintes etapas de trabalho foram executadas:

- Sintetizar nanopartículas de FVZ via reação com borohidreto de sódio;
- Sintetizar a sílica SBA-15 utilizando polímero Pluronic P123 – Poly (ethylene glycol)- *block* –poly (propylene glycol)- *block*- poly (ethylene glycol);
- Sintetizar nanopartículas de ferro de valência zero em um material sólido que serviu de suporte, sendo este a sílica sintetizada SBA-15;
- Caracterizar o material sintetizado suportado e as nanopartículas de FVZ;
- Avaliar a eficiência das nanopartículas de FVZ suportadas em nanosílica SBA-15 em um processo oxidativo avançado, para degradar um contaminante recalcitrante (um corante azo).

Objetivos específicos

- Avaliar a cinética de degradação do corante azo escolhido, baseado na reação de Fenton com nanopartículas de FVZ;
- Avaliar a influência dos parâmetros de processo como pH, temperatura, concentração de reagentes e o tamanho de partícula de ferro.

Os ensaios foram divididos em diferentes etapas:

- A primeira etapa consistiu na sintetização das nanopartículas de FVZ, pela metodologia de redução via reação do borohidreto de sódio.
- A segunda etapa abordou a síntese da nanosílica SBA-15, a partir do polímero *Poly (ethylene glycol)- block –poly (propylene glycol)- block- poly (ethylene glycol)*, conhecido no mercado como P123.
- A terceira etapa consistiu em suportar as nanopartículas de FVZ na sílica SBA-15.
- Após a conclusão do material, foi realizada a última etapa do estudo, que consistiu na degradação do corante reativo vermelho *Drimaren X-6BN 150* (C.I. Reactive Red 243), envolvendo a reação de Fenton. Nesta etapa foi avaliada a cinética de degradação, e a avaliação de degradação do corante com o material sintetizado, junto a ação do peróxido de hidrogênio.

Síntese de nanopartículas de FVZ

Neste trabalho a síntese das nanopartículas de ferro foi realizada através da reação com o agente redutor borohidreto de sódio ($0,94 \text{ mol.L}^{-1}$), conforme descrito na literatura (SOUZA, 2007; SUN et al., 2007). Os reagentes ferrosos utilizados nos ensaios foram o cloreto férrico hexahidratado (SUN et al., 2007) e o sulfato ferroso heptahidratado (CHOI et al., 2008), ambos com concentração de $0,18 \text{ mol.L}^{-1}$. O complexante utilizado em alguns dos ensaios foi o etilenoglicol (LUO et al., 2010).

Os dispersantes testados durante a sintetização foram o ácido cítrico (LUO et al., 2010) e o dispersante aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS). O SDS vem sendo usado em reações para atuar como dispersante, durante a etapa de síntese de materiais nanométricos. Existem também outros tipos de dispersantes mais poderosos, que apresentam na estrutura molecular um anel benzênico, cuja insaturação na estrutura da cadeia propicia uma maior dispersão, como por exemplo, observado na estrutura do Triton X-100, mencionado na literatura (RASTOGI et al., 2008).

A Figura 11 ilustra a estrutura química de alguns dos reagentes que podem ser utilizados na reação de redução com o borohidreto de sódio (SIGMA ALDRICH, 2012).

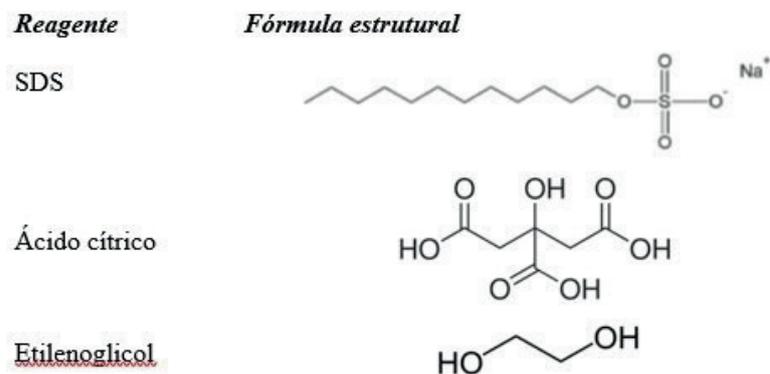
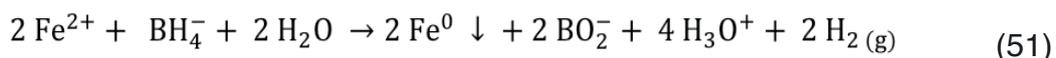
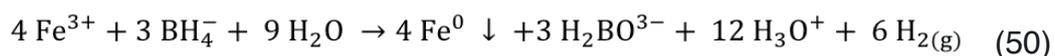


Figura 11 – Estrutura química de alguns dos reagentes utilizados

Fonte: Sigma Aldrich (2012)

A reação ilustrativa da redução do ferro, utilizando o borohidreto de sódio é mostrada abaixo, para os dois diferentes tipos de reagentes ferrosos. A reação (50), conduzida na presença do cloreto férrico (SUN et al., 2007) e a reação (51), de sulfato ferroso (SOUZA, 2007).



A metodologia da sintetização se iniciou com a utilização de uma solução de sal de ferro na concentração mencionada, submetida à agitação de 450 rpm, sob vácuo (-400 mm Hg), durante 15 minutos, a fim de diminuir a disponibilidade de oxigênio no sistema. A Figura 12 ilustra o modelo esquemático experimental da fase de sintetização das nanopartículas.

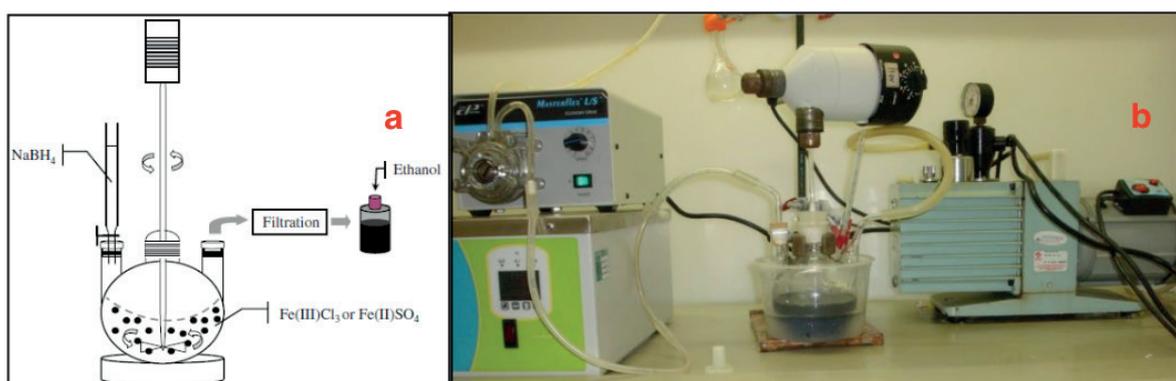


Figura 12 – (a) Modelo simplificado da sintetização. (b) Foto ilustrativa da linha montada

Fonte: Sun et al., 2006

A utilização dos ensaios com o emprego ou não de vácuo, buscou avaliar a presença de ar dentro durante a reação, no qual o oxigênio em contato com as nanopartículas pode favorecer a oxidação das mesmas.

Foram misturados 100 mL de uma das soluções ferrosas (0,18 mol.L⁻¹) e 100 mL de borohidreto de sódio (0,94 mol.L⁻¹). A solução de borohidreto de sódio foi introduzida ao sistema, conforme ilustrado na Figura 12, através do auxílio de uma bomba dosadora, que operava sob uma vazão constante de 0,06 mL·s⁻¹ do reagente redutor. Durante este procedimento, o sistema permanecia sob agitação e vácuo mencionados, promovendo uma melhor homogeneização e evitando a oxidação da amostra. Após o término da adição de borohidreto, esperou-se cinco minutos para a remoção do gás hidrogênio gerado durante a reação, através do auxílio do vácuo empregado ao longo de toda a reação.

As amostras obtidas foram centrifugadas, lavadas várias vezes com etanol puro e armazenadas em um ambiente refrigerado, em frasco com solução alcoólica (etanol 30% v/v), a fim de evitar a possível transformação química por ação do oxigênio em um material oxidado, com propriedades totalmente diferentes do ferro elementar.

Diferentes condições experimentais foram ensaiadas para sintetizar as nanopartículas de FVZ, como apresentado na Tabela 8.

<i>Variáveis empregadas em cada ensaio</i>							
<i>Amostra</i>	<i>Reagente</i> (mol.L ⁻¹)	<i>Complexante</i> mL	<i>Dispersante</i> (mol.L ⁻¹)	<i>T</i> (°C)	<i>P</i> mmHg	<i>Q_{N2}</i> mL.min ⁻¹	<i>Observações</i>
01	[FeCl ₃] = 0,18	100	0,09	28	760		
02	[FeSO ₄] = 0,18	100	0,09	28	-400		
03	[FeCl ₃] = 0,18			28	760		
04	[FeCl ₃] = 0,18			28	-400		
05	[FeSO ₄] = 0,18	100	0,09	10	-400		
06	[FeSO ₄] = 0,18	100	0,09	10	-400	100	
07	[FeCl ₃] = 0,18	10		28	760		
08	[FeCl ₃] = 0,18	10		12	760		
09	[FeSO ₄] = 0,18	100	0,36	28	-400		
10	[FeCl ₃] = 0,18	100	0,045	28	-400		
11	[FeCl ₃] = 0,18	100		28	-400		
12	[FeSO ₄] = 0,18	100		28	-400		
13	[FeSO ₄] = 0,18	100	1,0 (SDS)	28	-400	100	
14	[FeSO ₄] = 0,18			28	-400		
15	[FeSO ₄] = 0,18			28	-400		5 lavagens

Tabela 8 – Condições experimentais ensaiadas para a síntese de FVZ

Síntese de sílica SBA-15

A sílica nanoestruturada SBA-15 foi preparada, conforme descrito na literatura (MATOS *et al.*, 2001; WANG e LIU, 2005; ZHAO *et al.*, 2005; SAAD *et al.*, 2010; MOON *et*

al., 2011). Primeiro, 2,0 g do surfactante P123 (que representa um volume de reagente de 19,6 mL) foi dissolvido em uma mistura contendo 15 mL de água e 60 mL de HCl ($2,0 \text{ mol.L}^{-1}$), utilizando um agitador magnético, por um período de 2 horas, na temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Em alguns casos pode ocorrer da mistura ser totalmente solubilizada antes do tempo citado. Quando isso ocorrer não é necessário aguardar todo o tempo mencionado, para continuar as demais etapas.

Em seguida 4,25 g de TEOS (ortosilicato de tetraetila) foi adicionado ao sistema, que permaneceu em agitação moderada (150 rpm), durante o período de 10 minutos. Após a adição do TEOS ao sistema e passados 15 minutos de reação, há uma possível formação de precipitado, de coloração branca leitosa, que deve permanecer no sistema, durante o tempo mencionado.

A mistura foi mantida em uma capela a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 20 horas, conforme mostrado na Figura 13, para a secagem do ácido presente na solução. Em seguida, a secagem foi finalizada em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, por um período de 24 horas. O sólido produzido, após este período, foi lavado e filtrado várias vezes, com grandes quantidades de água deionizada, para remover o surfactante, que ficou aderido à amostra sólida. Este procedimento foi realizado em temperatura ambiente e foi realizado até não se observar mais a formação de espuma durante à etapa de lavagem.

A próxima etapa do procedimento, consistiu em secar este material, que foi lavado com água deionizada, por 24 horas a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, e em seguida calcinado a $540 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 5 horas, para remover o P123 residual (LIU et al., 2008; SAAD et al., 2010).



Figura 13 - Ilustração da etapa de secagem da sílica a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, em capela

Síntese das nanopartículas de FVZ suportadas em nanosílica SBA-15

O procedimento de preparo do material suportado, seguiu a seguinte metodologia: 1,0 g da sílica SBA-15 sintetizada é colocada em contato com 30 mL de hexano, sob um sistema de agitação (500 rpm), durante o período de 30 minutos, sob atmosfera de vácuo (-500 mm Hg), conforme visualizado na Figura 14.

O hexano funciona como um dispersante durante a formação do material, não permitindo a aglomeração do mesmo (SUN et al., 2013). Um pequeno volume de solução férrica a uma concentração de $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ é adicionada lentamente ao sistema, através de um conta gotas. Esse volume de solução férrica deve ser igual à metade do volume ocupado pela sílica.

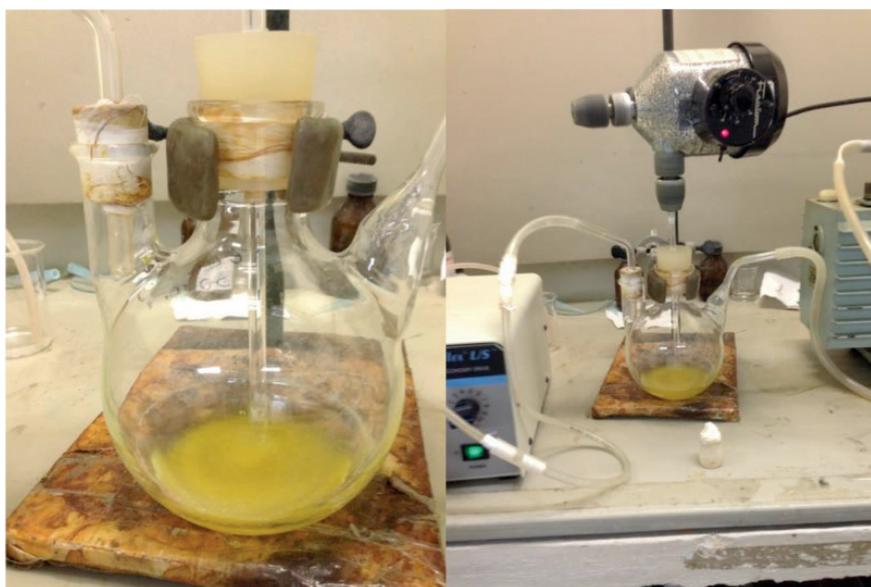


Figura 14 - (a) Agitação da sílica com hexano na presença da solução férrica; (b) ilustração de todo sistema

Ao sistema sob o vácuo mencionado (-500 mmHg), são adicionados lentamente, com auxílio de uma bomba dosadora, 10 mL de uma solução $8,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de borohidreto de sódio, a fim de reduzir o Fe^{3+} , visualizado na Figura 15(a), em ferro metálico (Fe^0), vide Figura 15(b).

Essas concentrações citadas atendem a proporção de 4:1 de borohidreto e ferro no sistema, conforme citados na literatura (SUN et al., 2006; CHI, 2007; SUN et al., 2007; SAAD et al., 2010; SUN et al., 2013). As partículas resultantes na sílica foram centrifugadas, lavadas duas vezes com etanol e secadas em estufa sob vácuo (-500 mmHg), na temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, por um período mínimo de 10 horas. Após este período, foram armazenadas em dessecador, para serem utilizadas nos ensaios experimentais.

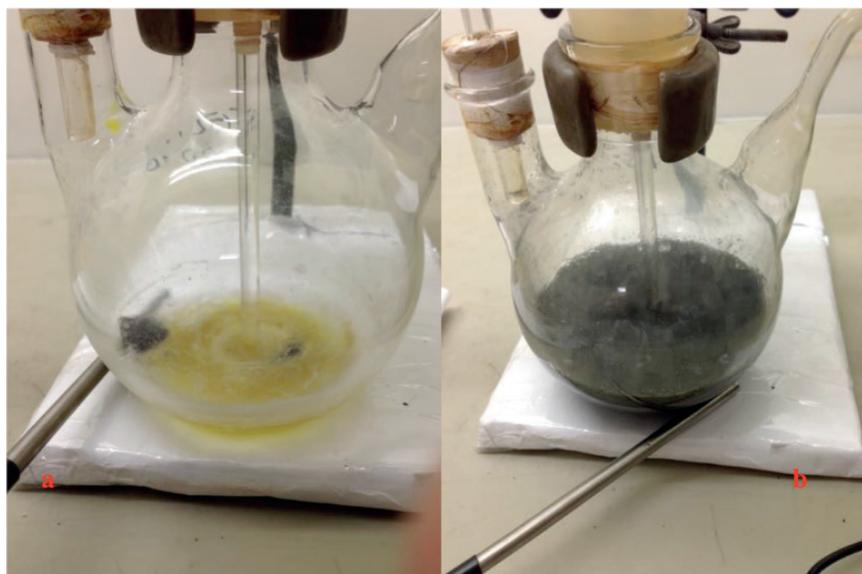


Figura 15 - (a) Início da redução da solução férrica contendo sílica; (b) FVZ durante a redução do ferro com sílica

Ensaio de degradação do corante

Os ensaios de degradação foram realizados utilizando o corante reativo vermelho *Drimaren X-6BN* 150 (C.I. Reactive Red 243), fornecido pela *Clariant*, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 16. O comprimento de onda no qual foram realizadas as determinações de intensidade de cor do corante, ocorreu em 517 nm. Neste comprimento de onda para diferentes valores de pH, a intensidade de cor original da amostra não variou.

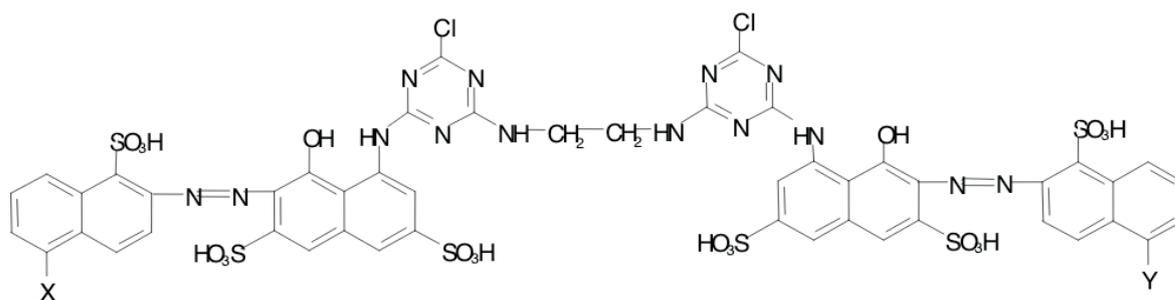


Figura 16 - Estrutura molecular do corante azo Vermelho *Drimaren X-6BN*.

Fonte: Color Index

Mistura de 3 moléculas: tipo 1: $X=Y=SO_3H$; tipo 2: $X=SO_3H$, $Y=H$; tipo 3: $X=Y=H$

A parte experimental que avaliou a degradação do corante foi dividida em três etapas que serão descritas abaixo.

A primeira etapa consistiu no ensaio de degradação do corante, utilizando somente, nanopartículas de ferro de valência zero comerciais, buscando a obtenção de condições

ótimas de remoção da cor do corante, para ser empregado no ensaio do material sintetizado. Os parâmetros avaliados foram: pH, concentração de corante e velocidade de agitação. Para cada ensaio, foram utilizadas diferentes quantidades de FVZ (9 e 20 mg) dispersos em 100 mL da solução do corante, adquiridos da mKNANO, com granulometria média de 25 nm (mKNANO, 2016).

As amostras de FVZ eram pesadas e colocadas em contato com a solução do corante, sob agitação com temperatura controlada de 25 °C, seguido de ajuste de pH para o valor desejado na reação. A cada período de 10 minutos, uma alíquota da amostra era retirada do sistema, com o auxílio de uma seringa, contendo um filtro de membrana de 0,45 μm . Em seguida, procedia-se as determinações analíticas para acompanhar a degradação da amostra.

Na segunda etapa, a eficiência de degradação do corante foi investigada a partir da reação das nanopartículas de FVZ (mKNANO), com o peróxido de hidrogênio. Foram levantados dados de degradação do corante, pH, concentração de ferro e concentração de peróxido de hidrogênio residual.

O procedimento experimental foi similar ao da primeira etapa, porém, nesta reação, a amostra de FVZ era colocada em contato com a solução de peróxido de hidrogênio contendo o corante na concentração desejada. No final do tempo pré-estabelecido, procedia-se as determinações analíticas para acompanhar a remoção de cor do corante. Nesta etapa foram avaliados: a absorvância das amostras, as concentrações de peróxido de hidrogênio e de ferro total.

Na última etapa dos ensaios, os experimentos foram conduzidos reproduzindo os melhores resultados obtidos nas duas etapas anteriores, porém utilizando as nanopartículas de ferro de valência zero sintetizadas pela redução com borohidreto e que foram suportadas na sílica SBA-15. Foram avaliadas a remoção de cor do corante, a concentração de ferro na solução tratada, a concentração de peróxido de hidrogênio residual e o pH.

Metodologia analítica

Determinação da cor do corante

O espectro UV/VIS do corante foi obtido em espectrofotômetro UV/VIS Shimadzu, modelo UV-Mini 1240. Inicialmente foi realizada uma varredura da absorvância do composto, para selecionar o comprimento de onda de maior absorvância.

O pico de maior absorvância observada durante a varredura da amostra, em um intervalo de 190 a 800 nm, foi obtido em 517 nm, sendo este o comprimento de onda máximo de absorção de luz para o corante utilizado nos ensaios, e no comprimento de onda mencionado foi feita uma curva de calibração para o corante, que se encontra no

Anexo .

A avaliação da remoção de cor do corante ao longo dos ensaios foi realizada por medida da absorvância no comprimento de onda obtido.

Peróxido de hidrogênio residual

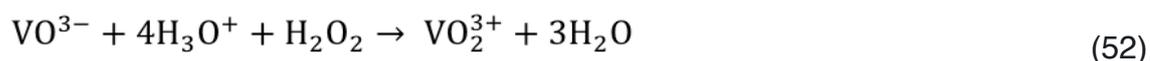
A concentração de peróxido de hidrogênio foi avaliada por método colorimétrico (OLIVEIRA et al., 2001; MATTOS et al., 2003), com auxílio do espectrofotômetro HACH, modelo DR-2800.

A metodologia de ensaio ocorre através da reação do peróxido de hidrogênio com o metavanadato de amônio, que gera um complexo avermelhado com absorção máxima em 460 nm. A coloração avermelhada gerada se deve à formação do cátion peroxovanádio (V).

O procedimento da análise consiste em construir uma curva $[H_2O_2]$ x Absorvância, através da adição de 4 mL de amostra com 1,6 mL de metavanadato de amônio e completar o volume até 10 mL com água deionizada.

A solução de metavanadato de amônio é preparada utilizando 1,17 g de $NH_4(VO)_3$ em 5,56 mL de ácido sulfúrico $9,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e completando o volume da solução até 100 mL, com água deionizada, gerando uma concentração final de metavanadato de amônio de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Segundo Mattos et al (2003) a estequiometria da reação de peróxido de hidrogênio é ilustrada, na equação (52).



Espécies de ferro

As análises de ferro total e íon ferroso foram baseadas no método colorimétrico de reações entre o ferro e a substância *orto*-fenantrolina, empregando espectrofotômetro da HACH, modelo DR-2800.

Os ensaios de ferro total foram realizados utilizando a metodologia FerroVer (cat. 21057-691) do aparelho (método 265). Para este ensaio são necessários 25 mL de solução e um reagente específico (HACH 85499), contendo *orto*-fenantrolina, para o ensaio desta análise, adquirido pela HACH, cujo princípio é baseado na reação entre o ferro e a *orto*-fenantrolina, fornecendo ao sistema uma coloração alaranjada, que permite a leitura no aparelho da HACH. Após a adição do reagente específico para o ensaio, a amostra é agitada em um vórtex e, em seguida, são aguardados 3 minutos. A partir disso, 10 mL são colocados em uma cubeta e são realizadas as leituras de concentração das amostras.

O mesmo procedimento foi realizado para a quantificação do íon ferroso (Ferrous Iron

cat. 1037-69), porém com outro tipo de reagente específico (HACH 103769), ajustado para o método n° 255 do espectrofotômetro.

O limite de detecção de ambos os métodos colorimétricos para análise dos tipos de ferro citados foi de 0,02 a 3,0 mg.L⁻¹, conforme fabricante do aparelho.

Análise da morfologia das nanopartículas de FVZ

As análises morfológicas das nanopartículas de FVZ foram realizadas através de análise da distribuição de tamanho de partícula, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.

Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partícula foi realizada em um Malvern Instrument Hydro 2000G. As amostras foram agitadas a 800 rpm, durante 3 minutos, antes de serem colocadas no recipiente no qual foram realizadas as determinações dos tamanhos de partícula.

Difração de Raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Rigoku Miniflex II Desktop X-Ray, nas condições de 30 kV e 15 mA. As amostras foram colocadas em uma tela de vidro e foi realizada a varredura das amostras entre os ângulos de 5 e 90 °.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície do material e a sua possível composição química pode ser analisada através do microscópio eletrônico de varredura JEOL 6460 LV acoplado a um EDS Noran System Six, operados a baixo vácuo e sob 20 kV. Uma pequena quantidade de amostra não metalizada foi colocada no recipiente apropriado para leitura e introduzido no microscópio, para visualização e análise.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os ensaios de morfologia foram realizados através do microscópio eletrônico de transmissão Morgani 268 da FEI operados a 80 kV. Foram utilizadas grades de cobre de 0,047 mm (300# e 63µm) para suportar o material. As grades foram preparadas usando uma solução 0,3 % de formvar diluída em 1,2-dicloroetano, e em seguida grafitadas. Após, uma pequena quantidade de amostra foi diluída em etanol 98%, até praticamente a transparência total. Duas ou no máximo três gotas dessa amostra diluída foram então, colocadas na grade e submetidas ao vácuo até a completa evaporação do álcool presente na amostra, e em seguida analisada no microscópio.

Fluorescência de Raio-X

A análise química das nanopartículas suportadas em sílica SBA-15 foi realizada em um aparelho de fluorescência de raios X, da marca Rigaku Primini.

Potencial zeta

O potencial zeta da amostra de sílica com FVZ foi obtido por um Zetameter +3.0, pela técnica de mobilidade / velocidade eletroforética, com eletrólito indiferente de NaCl ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$). O ajuste do pH foi feito com NaOH e HCl, variando entre 0,1 e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. A concentração da amostra de ferro com sílica utilizada foi de 50 mg.L^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de caracterização

Síntese de nanopartículas de FVZ

Durante o processo de síntese, muitas amostras apresentaram problemas em relação às características finais, especialmente durante a fase de lavagem. No início dos testes experimentais, foram realizadas três etapas de lavagens com solução alcoólica (etanol 30% e 5% v/v). Após, passou-se a lavar somente com etanol puro, também por três vezes. Ao realizar a análise de difração, observou-se que havia uma possível interferência dos reagentes nos resultados apresentados nos difratogramas, sendo assim, passou-se a lavar a amostra, no mínimo, cinco vezes com etanol puro, obtendo melhores resultados.

A utilização de uma solução alcoólica de etanol (30%v/v), ao invés de 5%, conforme literatura (SUN et al., 2007) durante a fase de preparo e lavagem das amostras, auxiliou a evitar uma menor oxidação das partículas depois de sintetizadas. Mesmo assim, não foi suficiente para evitar a oxidação indesejada, sendo então necessária a utilização de etanol puro.

Os resultados de análise da distribuição de tamanho de partícula, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X são apresentados a seguir.

Distribuição do tamanho de partículas

Nos ensaios de distribuição de tamanho de partícula a amostra foi gotejada com o auxílio de uma pipeta até que o nível de obscuração do aparelho chegou a 16%. Foi observado, através desta técnica que as amostras não se encontravam na faixa de detecção do aparelho ou seja em escala manométrica. Ocorreu incrustação das amostras no interior do aparelho, por serem metálicas, gerando valor de tamanho de partícula micrométrica, conforme apresentado nas Tabelas 9 a 13.

O oxigênio dissolvido das soluções preparadas com solução de 30% de etanol e do próprio sistema contribuiu para uma diferença significativa nos resultados obtidos, conforme é mostrado na Tabela 9, na qual podem ser observados resultados em atmosfera inerte ou não e na presença ou não de dispersante e complexante, durante a etapa de síntese das partículas.

Amostra	Vácuo	Complexante (mL)	Dispersante mol.L ⁻¹	T (°C)	D_{partícula} μm
01	Não	100	0,09	28	9,5
02	Sim				1,1
03	Não	0	15,0		
04	Sim	0	11		

Tabela 9 – Diâmetros das partículas de FVZ sintetizadas em diferentes atmosferas

Os experimentos realizados sob vácuo alteraram, significativamente a fase de formação das partículas, pois foi observada uma redução no diâmetro médio da partícula obtido. Na presença de oxigênio ocorreu a formação de óxidos de ferro, ao invés de ferro elementar, que permitiu constatar uma coloração da amostra após um certo intervalo de tempo. A utilização de agentes complexantes e de dispersantes proporcionou uma melhora significativa na formação de partículas com menor diâmetro para os cristais de ferro zero.

Os ensaios conduzidos com os reagentes dispersante e complexante foram realizados sob um vácuo de -400 mm Hg e os diâmetros obtidos são apresentados na Tabela 10.

Amostra	Fluxo de Nitrogênio	Complexante (mL)	Dispersante mol.L ⁻¹	T (°C)	D_{partícula} μm
05	Não	100	0,09	10	6,2
06	Sim			10	6,1

Tabela 10 – Diâmetros das partículas de FVZ sintetizados em diferentes atmosferas

Observa-se, nitidamente, pelos resultados obtidos, que a presença de nitrogênio não alterou de forma significativa o diâmetro da partícula obtida. Pode-se ainda constatar que, ao final do ensaio, os valores das temperaturas foram diferentes. Tal fato se explica pelo vácuo formado pelo nitrogênio reduzir a temperatura durante os ensaios.

A Tabela 11 apresenta os resultados dos ensaios conduzidos com volume fixo de complexante, para diferentes valores de temperatura e cloreto férrico.

Amostra	Complexante (mL)	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	D_{partícula} μm
07	10	27	28	30,0
08		9	12	11,8

Tabela 11 – Diâmetros das partículas de FVZ para diferentes valores de temperatura empregando cloreto férrico

É possível observar que para o cloreto férrico, utilizando 10 mL de etilenoglicol, a redução de temperatura favoreceu a redução do tamanho dos grãos de partículas de ferro zero.

A Tabela 12 apresenta os diâmetros de partículas obtidos nos ensaios utilizando 100 mL de etilenoglicol, na temperatura ambiente e usando o ácido cítrico como dispersante. A reação foi realizada utilizando o cloreto férrico.

Amostra	Dispersante (mol.L ⁻¹)	T_{final} (°C)	D_{partícula} μm
09	0,360	28	16,0
02	0,090		1,1
10	0,045		5,9

Tabela 12 – Diâmetros das partículas de FVZ sintetizadas com diferentes concentrações de dispersantes

Pode-se observar que a concentração ideal de ácido cítrico é de 0,09 mol.L⁻¹. Para dosagens menores de dispersante não foi observado efeito favorável na síntese de menores tamanhos de partículas. Já para uma concentração maior que 0,09 mol.L⁻¹, ao invés de propiciar uma diminuição no tamanho da partícula se constatou uma agregação das partículas, formando partículas com tamanho maior.

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos utilizando diferentes reagentes ferrosos para sintetização das partículas de FVZ.

Amostra	Reagente ferroso	T_{final} (°C)	D_{partícula} μm
11	Cloreto férrico	28	9,5
12	Sulfato ferroso		6,2

Tabela 13 – Diâmetros das partículas de FVZ usando diferentes reagentes ferrosos

O sulfato ferroso propicia um menor tamanho de partícula quando comparado ao ferro III. Tal fato já era esperado, pois o sulfato ferroso reage mais rapidamente com o borohidreto de sódio, comparado com o cloreto férrico, devido ao cloreto ser mais oxidável que o sulfato (PIMENTEL, 2003).

Através dos resultados obtidos dos diâmetros de partículas realizados em diferentes condições, foi possível observar que a presença de vácuo, dispersante e complexante favorecem na redução do tamanho média do diâmetro da partícula sintetizada, pela reação do reagente de ferro com borohidreto de sódio. Todavia, apesar do dispersante e do complexante diminuírem consideravelmente o tamanho do diâmetro médio da partícula, são responsáveis por aumentarem o teor de resíduos agregados na amostra, conforme foi possível constatar nos resultados obtidos pela Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 17 mostra a imagem da morfologia das nanopartículas de FVZ, utilizando Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), sintetizadas pela reação do sulfato ferroso com o borohidreto, (amostra 13, Tabela 8). Pode-se observar na Figura 17 que as partículas esféricas sintetizadas nessas condições são correspondentes ao ferro, que ficou encapsulado pelo SDS, e se encontra na escala nanométrica, conforme desejado. Estas amostras foram obtidas usando apenas três lavagens com etanol e acredita-se que esta foi a razão da obtenção de nanopartículas encapsuladas, não sendo suficientes a quantidade de lavagens para remover os reagentes em excesso.

Durante o experimento, observou-se a formação de espuma ao longo da reação, mesmo quando a amostra estava sendo sintetizada em atmosfera de nitrogênio, como pode ser observado na Figura 18, (amostra 13, Tabela 8). Essa espuma era formada quando o hidrogênio era formado, como subproduto durante a reação da solução de ferro com o borohidreto de sódio, conforme mostrado nas reações (50) e (51).

A Figura 19 mostra o resultado das análises de MET da amostra 14, cujas condições foram citadas na Tabela 8. É possível observar nesta Figura que as nanopartículas foram sintetizadas, porém contata-se a presença de interferentes, observados nos contornos existentes ao redor das partículas esféricas. Tais interferentes só foram removidos quando se aumentou o número de lavagens da amostra de três para cinco, após a reação de formação das nanopartículas de FVZ.

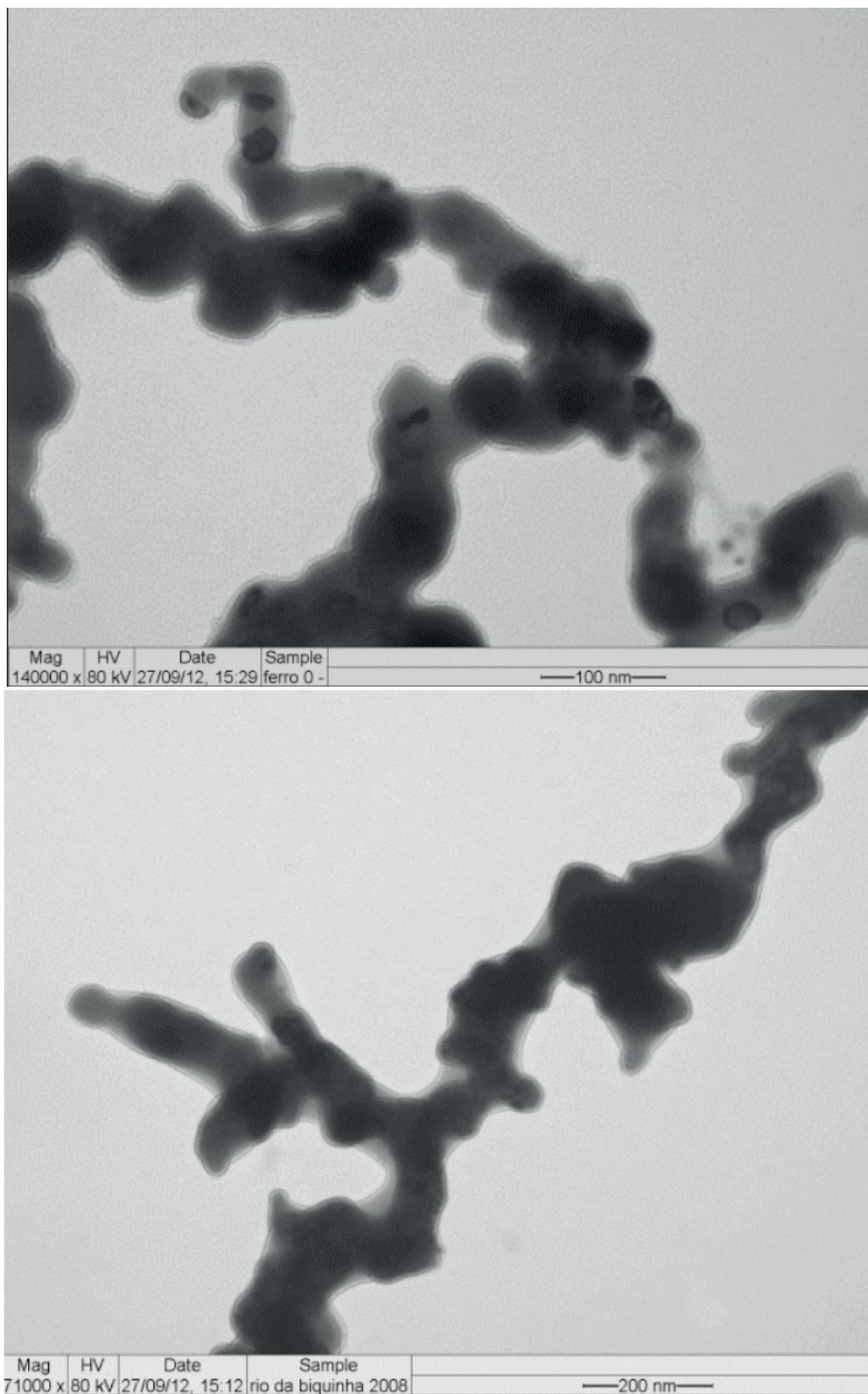


Figura 17 – Imagens de MET em diferentes resoluções na ausência de ácido cítrico.

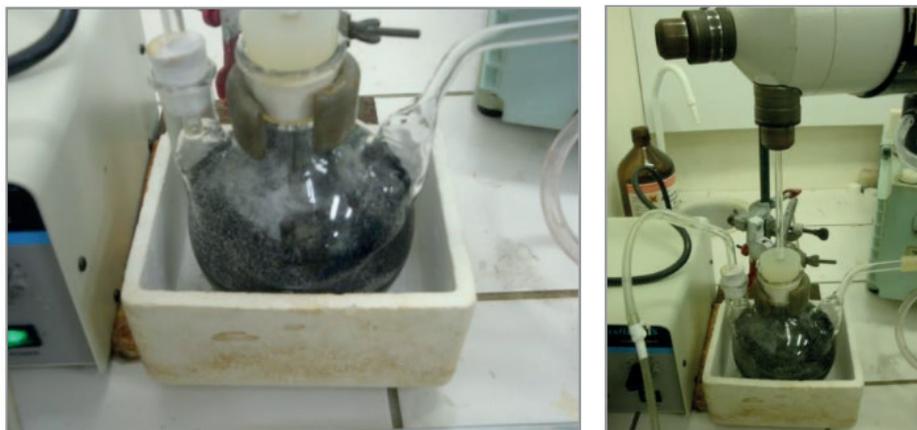


Figura 18 – Amostra sendo sintetizada nas condições da amostra 13

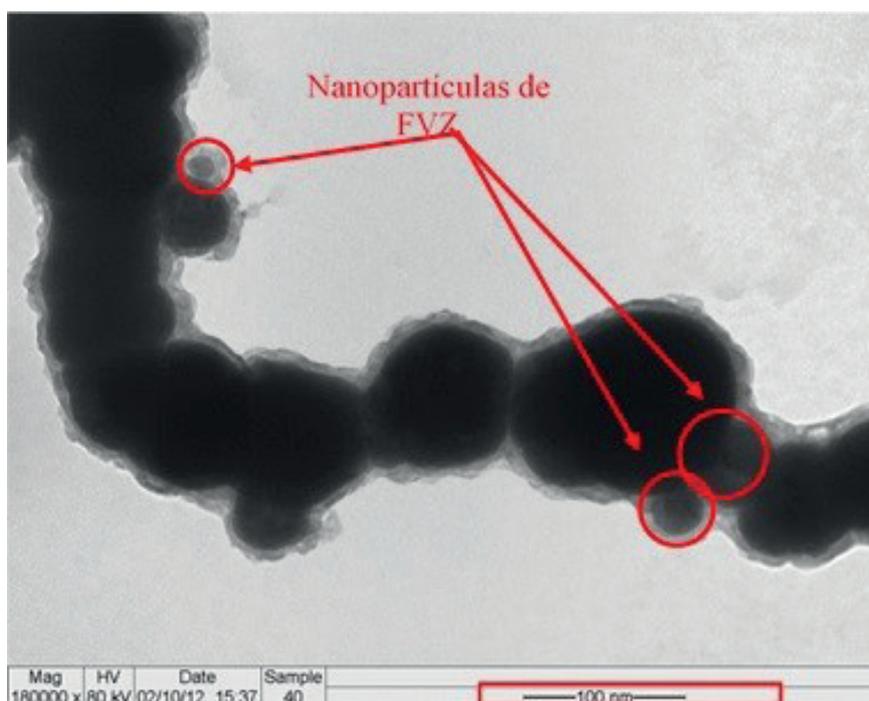


Figura 19 – Imagens de MET da amostra 14 sem a utilização de complexante e dispersante

Difração de Raios-X

O resultado da análise por difração de raios-X da amostra 14, sintetizada nas condições apresentadas na Tabela 8, é apresentado na Figura 20. E foi constatado que na amostra em que a quantidade de lavagem realizada, após a reação, foi de três vezes, as maiores fases predominantes encontradas foram o sulfato de sódio (Thernadita) e o bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e não o ferro metálico, conforme se desejava.

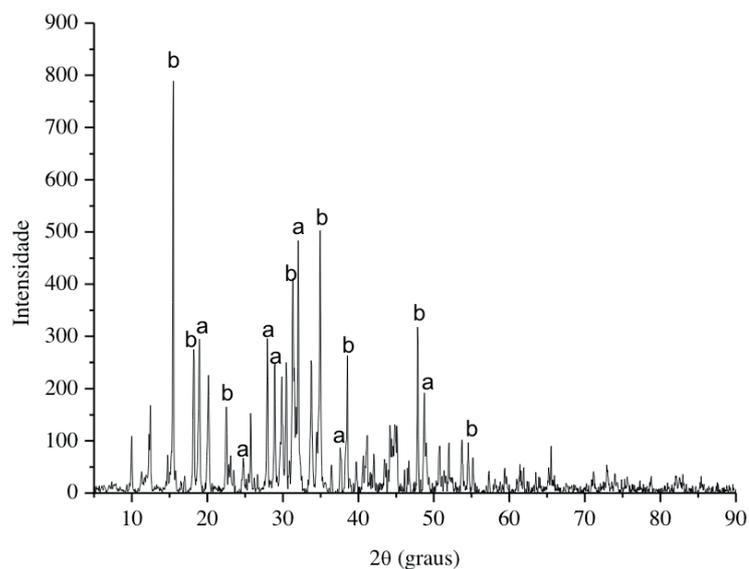


Figura 20 – Difratoograma de amostra 14 (Tabela 8) de FVZ com impurezas da sintetização
 Legenda: a = thernardita; b= bórax

Já nas mesmas condições da amostra 14, apresentadas no parágrafo anterior, porém com o número de lavagens realizadas aumentada de três para cinco (amostra 15), os subprodutos indesejáveis, que apareceram na Figura 20, foram eliminados não sendo detectado ao longo de toda a faixa de ângulo de varredura da análise. Tal fato foi comprovado na Figura 21, na qual passou a predominar somente a espécie de ferro metálico. O difratograma obtido está de acordo com o que é encontrado em diversos trabalhos da literatura (SUN et al., 2006; KIM et al., 2009; LIN et al., 2010; CHO e AHN, 2011).

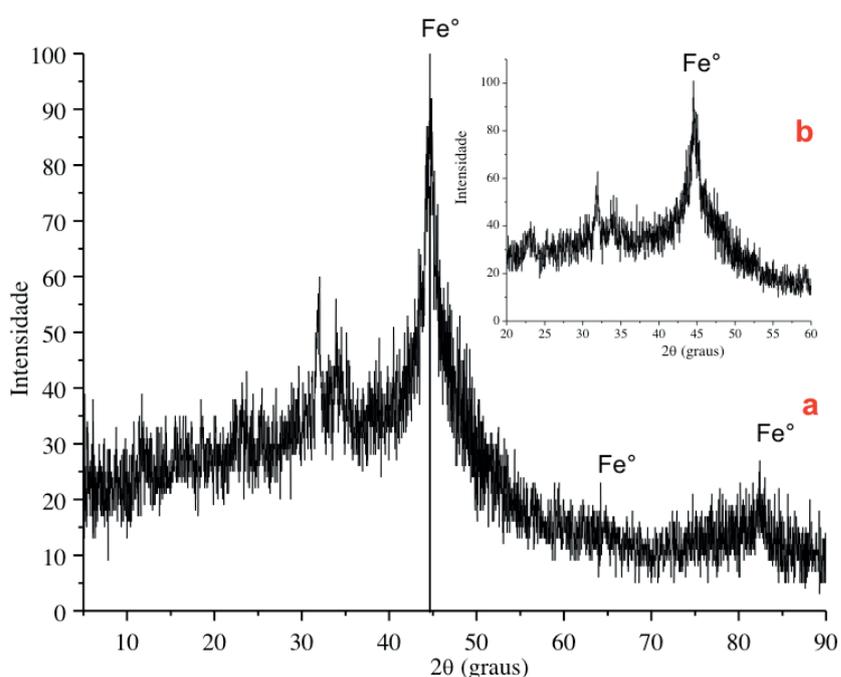


Figura 21 – Difratoograma de amostra de FVZ (a) maior faixa de ângulo de varredura (b) menor ângulo de varredura

Síntese de nanosílica SBA-15

As nanopartículas de sílica SBA-15 sintetizadas, conforme a metodologia citada, foram caracterizadas por DR-X, MEV, EDS, MET.

Difração de Raios-X

O difratograma das nanopartículas de sílica SBA-15 é apresentado nas Figuras 22 (a) e (b).

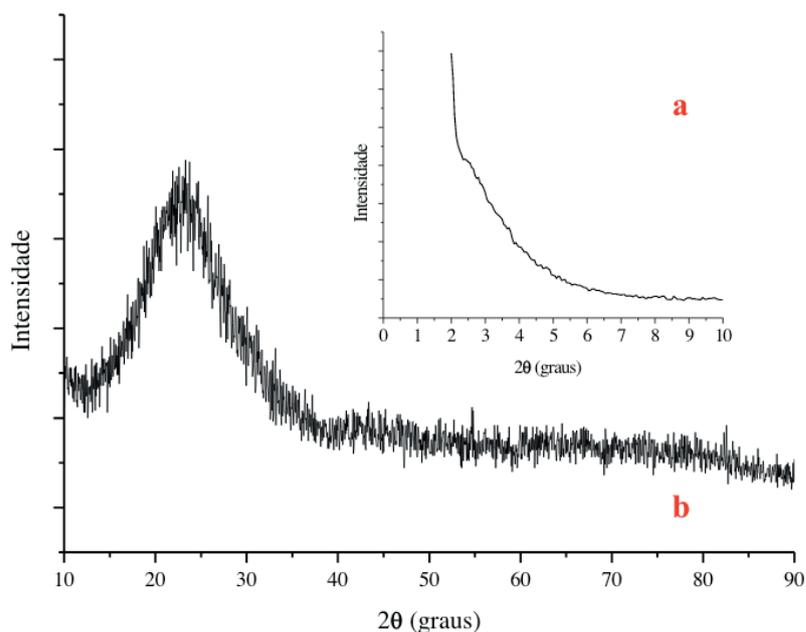


Figura 22 - Difratograma (a) SBA-15 ângulo de baixa varredura; (b) SBA-15 ângulo de alta varredura

Os difratogramas apresentados nas Figuras 22 (a) e (b) condizem com a estrutura da SBA-15, que é amorfa. Ainda sobre as Figuras apresentadas anteriormente, a estrutura desse tipo de material é da forma hexagonal, conforme relatados por Saad et al. (2010) e Sun et al. (2013).

Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de MEV realizadas com o aumento de 2.000 vezes, permitiram comprovar a predominância da sílica nas áreas selecionadas para a varredura. Tal constatação pode ser comprovada pela observação das Figuras 23 (a) e (b).

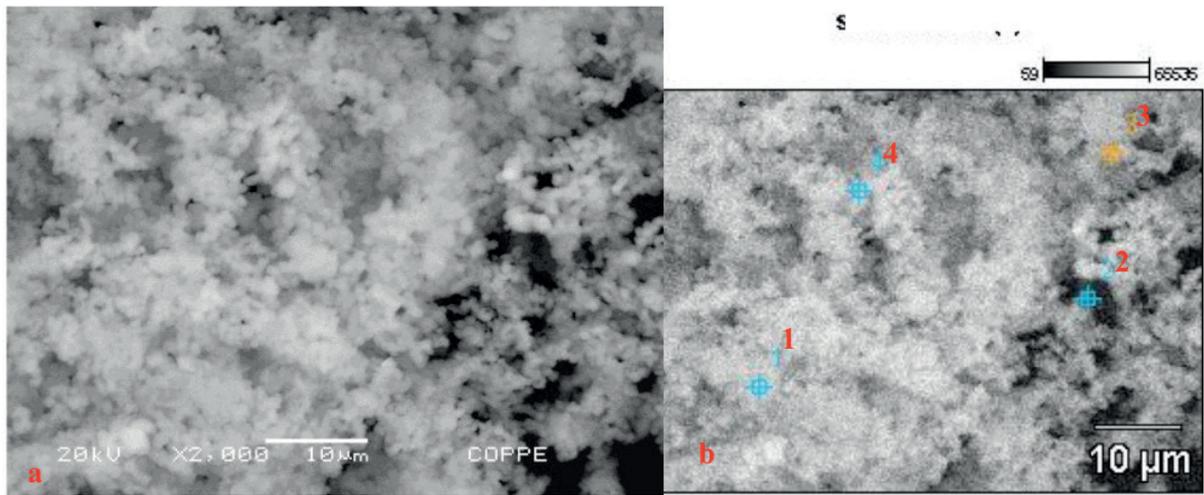


Figura 23 - (a) Fotomicrografia do MEV da SBA-15; (b) Pontos selecionados da mesma amostra para realização do EDS

Espectroscopia de Dispersão de Raios-X

A resolução da imagem observada neste tipo de técnica não permitiu observar com tanta nitidez e precisão a estrutura da amostra. Em vista disso, foram selecionados quatro pontos para leitura da amostra, que permitiram comprovar, por meio de EDS, os elementos presentes na amostra. Sendo assim, analisando as Figuras 24 (a-d) é possível constatar que a presença da sílica é predominante nos pontos selecionados comprovando assim, a existência do elemento no material sintetizado.

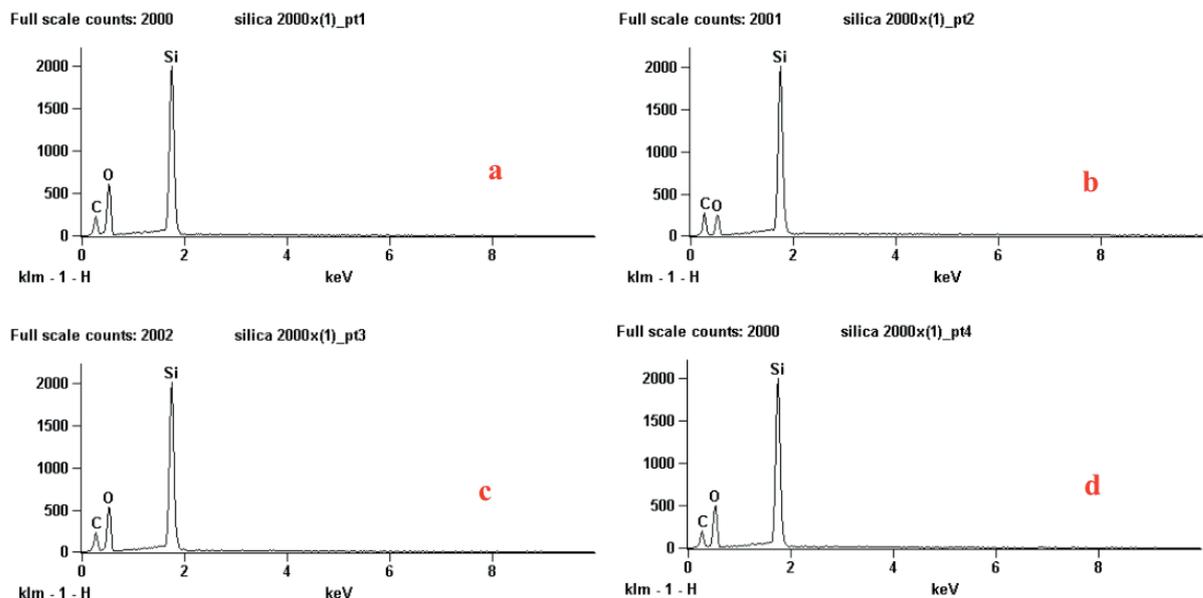


Figura 24 - Análise do EDS da amostra SBA-15 (a) ponto 1; (b) ponto 2; (c) ponto 3; (d) ponto 4

A composição atômica dos picos observados na Figura 24, pode ser visualizada na Figura 25, cuja presença do carbono se deu por causa da fita utilizada para fixar a amostra na placa.

Pela Figura 25, é possível observar que a presença da sílica na amostra de SBA-15 ocorreu em um percentual médio atômico de 8,68%, nos quatro pontos observados da análise EDS.

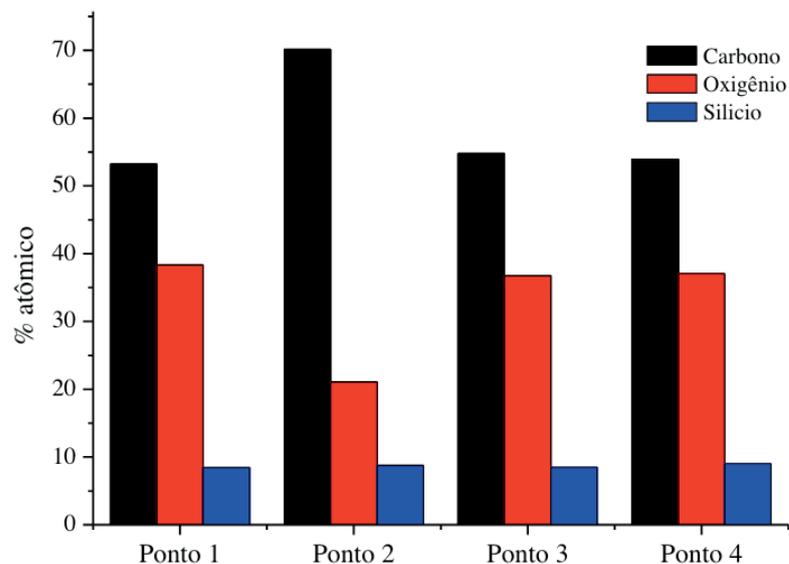


Figura 25 - Resultados quantitativos da espectroscopia de dispersão de raios-X da amostra de SBA-15

Microscopia Eletrônica de Transmissão

A confirmação da estrutura da partícula em escala nanométrica foi observada, através da microscopia eletrônica de transmissão, na qual foi possível visualizar, nitidamente, a sílica sintetizada com aumento de 71.000 vezes, conforme pode ser visualizado na Figura 26, no qual cada ranhura apresentada na figura, representa vários átomos aglomerados de sílica enfileirados.

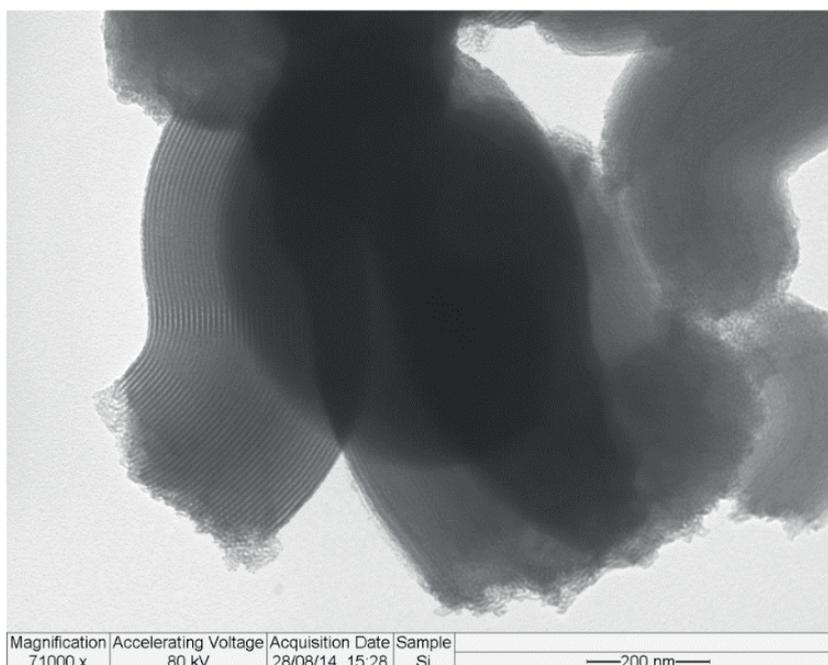


Figura 26 - Fotomicrografia do MET para amostra sintetizada de SBA-15

Síntese das nanopartículas de FVZ suportadas em SBA-15

Após sintetizadas as amostras de FVZ suportadas em sílica SBA-15, segundo a metodologia apresentada, o material foi caracterizado por diversas técnicas. O aspecto macro visual dos três diferentes tipos de material sintetizados até o presente momento pode ser visto na Figura 27 (a-c).

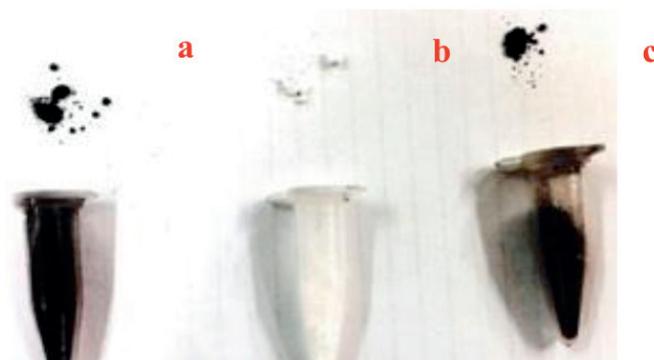


Figura 27 - (a) nanopartícula de FVZ; (b) nanopartícula de SBA-15; (c) nanopartícula de FVZ suportada em SBA-15

Difração de Raios-X

O difratograma da Figura 28 apresenta em sequência as nanopartículas de FVZ (a), seguidas das nanopartículas de SBA-15 (b), e por fim as nanopartículas de FVZ suportadas em SBA-15 (c). Como pode ser observado na Figura 28 (c), o pico característico do ferro elementar é um pouco mascarado pela presença da sílica na amostra, devido a sílica ser um material que não apresenta uma estrutura cristalina bem definida. Tal comparação pode ser nitidamente observada, quando se visualiza a amostra somente de FVZ, na Figura 28.

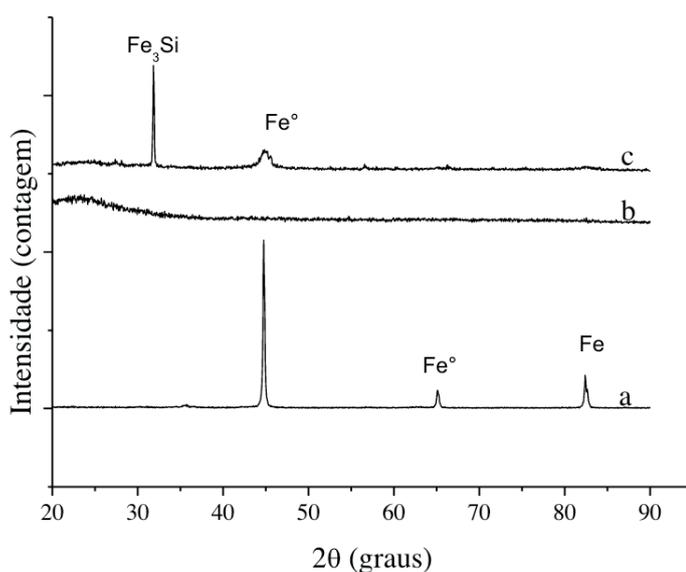


Figura 28 - Difratograma (a) nanopartículas FVZ, (b) SBA-15, (c) FVZ suportada em SBA-15

Pode-se observar na Figura 28 (a) que o pico característico de maior intensidade ocorre em $44,75^\circ$ para o ferro elementar. Já na Figura 28 (c) foi constatado que há uma maior fase associada ao Fe_3Si e uma fase menor associada ao ferro de valência zero.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A visualização da amostra FVZ suportada em SBA-15 no MEV, sintetizada conforme descrito anteriormente, com aumento de 5000x, conforme notado nas Figuras 29 (a) e (b). Pelas imagens é possível ter uma noção sobre as partículas de ferro que tendem a formar aglomerados bem menores, comparadas as partículas de SBA-15, apresentadas nas Figuras 23 (a) e (b).

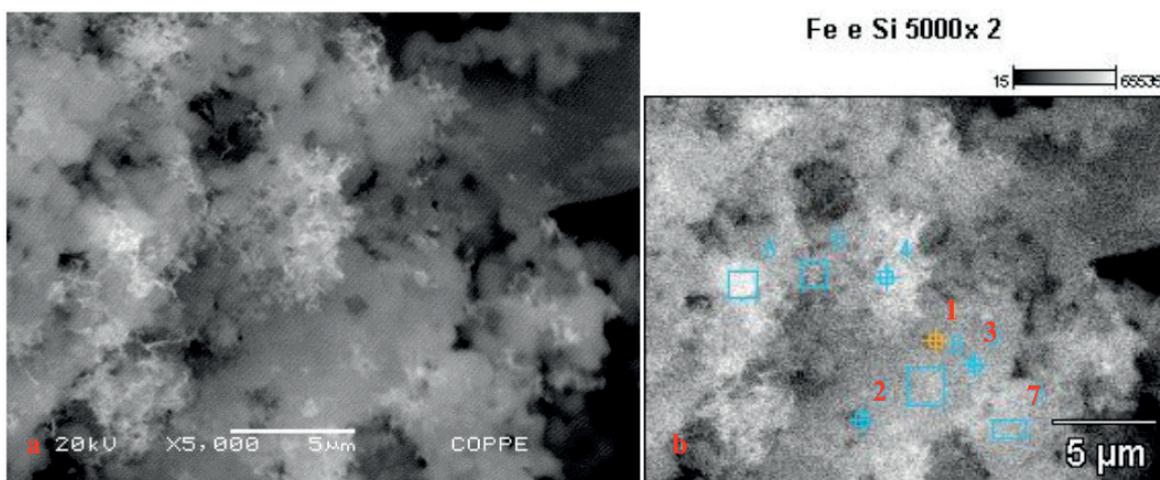


Figura 29 - (a) Fotomicrografia do MEV da FVZ suportada em SBA-15; (b) Pontos selecionados da mesma amostra para realização do EDS

Espectroscopia de Dispersão de Raios-X

A resolução da imagem, apresentada na Figura 29, não é muito clara para afirmar com precisão a estrutura da amostra. Entretanto, é possível constatar em alguns pontos (Figura 29(a)), a presença dos elementos químicos predominantes na amostra. Esta afirmativa pode ser facilmente notada através dos pontos selecionados na Figura 29(b), cujas as análises químicas por EDS são apresentadas nas Figuras 30 (a-d).

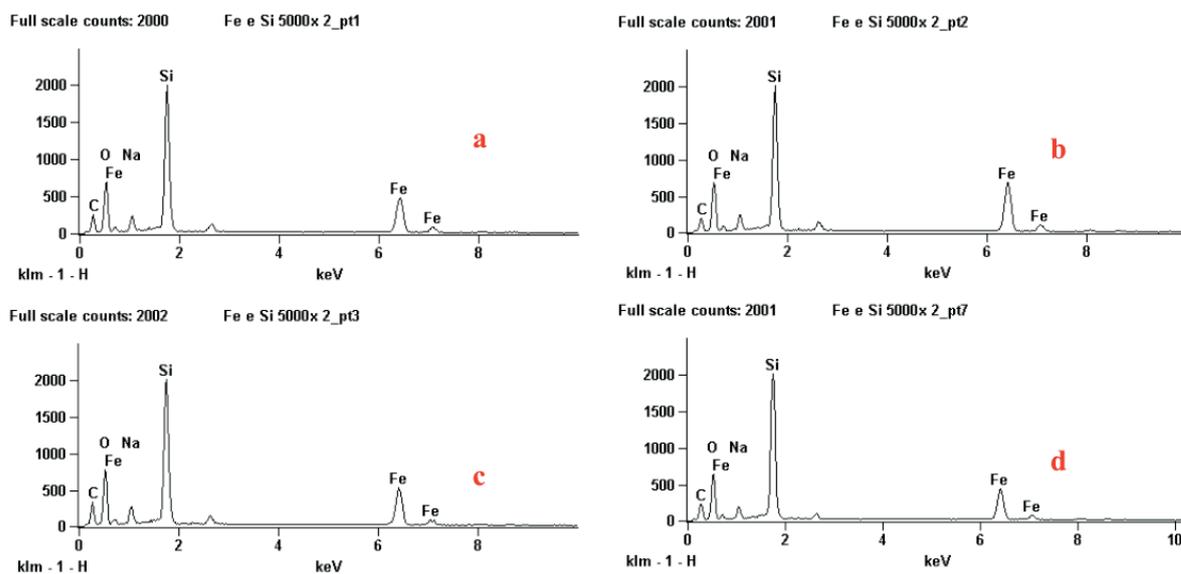


Figura 30 - Análise do EDS da amostra SBA-15 (a) ponto 1; (b) ponto 2; (c) ponto 3; (d) ponto 7

A composição atômica dos picos observados na Figura 30, pode ser visualizada na Figura 31, na qual é possível observar o sódio como um interferente, provavelmente proveniente do borohidreto de sódio e a confirmação de ferro e silício, em percentagem média atômica de 4,96 e 7,93%, respectivamente, e uma percentagem mássica média de 13,07% para o silício e 16,15% para o ferro.

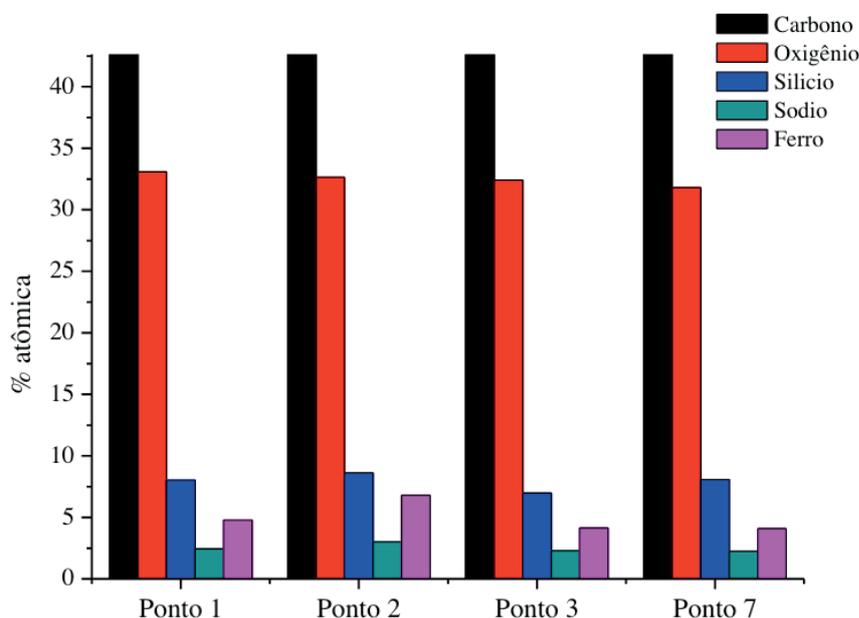


Figura 31 - Resultados quantitativos da espectroscopia de dispersão de raios-X da amostra de FVZ suportada em SBA-15

Microscopia Eletrônica de Transmissão

A estrutura nanométrica das partículas de FVZ suportadas em sílica SBA-15 podem ser visualizadas nas Figuras 32 (a) e (b), que foram obtidas através das imagens do MET, cuja a magnitude de aumento de imagem foi de 56.000 e 110.000 vezes, respectivamente,

permitindo assim escalas na ordem de 200 nm. Nas Figuras 32 (a) e (b) é possível constatar a presença de partículas esféricas escuras de tamanho muito reduzido, representadas pelo ferro elementar, aderidas à superfície da sílica com formato maior, se assemelhando ao formato de um hexágono, conforme também já observado por Saad et al (2010) e Sun et al (2013).

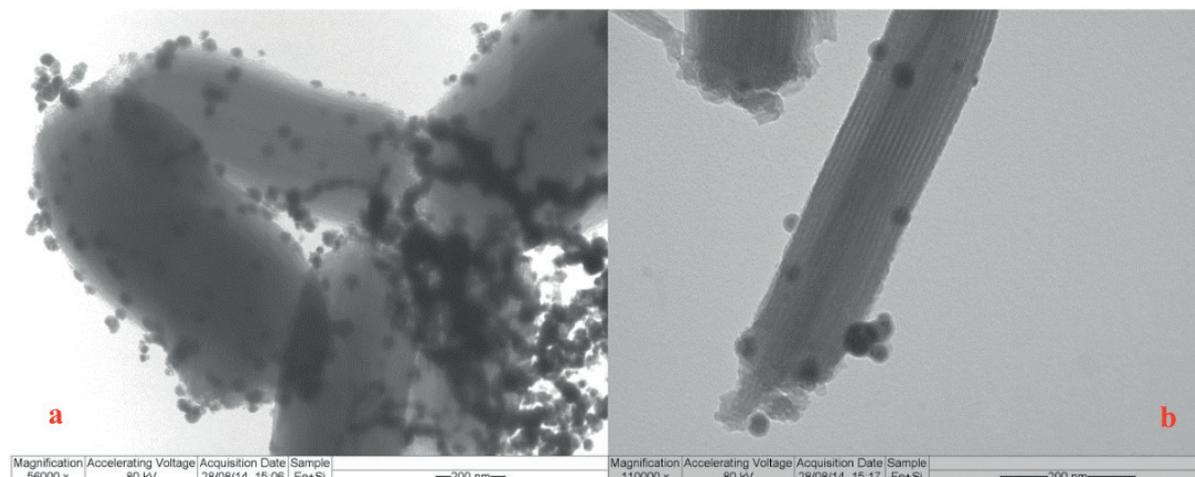


Figura 32 – Micrografias das nanopartículas FVZ suportadas em SBA-15 (a)- ampliadas 56.000 vezes (b) ampliadas 110.000 vezes

Espectrofotometria de Fluorescência de Raios-X

O ensaio de fluorescência de raios X resultou em um percentual de 26,96% de Fe_2O_3 (aproximadamente 18,86% de Fe) e 73,04% de SiO_2 (aproximadamente 34,14% de Si).

Potencial zeta

A superfície da amostra hidratada pode favorecer o aumento da carga superficial da partícula. O valor de pH no qual há uma neutralidade de carga de superfície líquida da amostra é denominado de ponto isoelétrico (PIE), e é uma função do pH.

A Figura 33 mostra este comportamento para diferentes valores de pH. O PIE obtido para a amostra das nanopartículas de FVZ foi próximo a um valor de pH igual a 2,0. Tal valor obtido está voltado para o PIE da sílica, conforme mencionado por Kosmulski (1998) e Kokunesoski et al (2010), enquanto que para nanopartículas de FVZ, a literatura (SUN et al., 2006) cita valores em torno de 8,3. O valor encontrado para a amostra se deve a maior presença de sílica na amostra foi apresentado nos resultados de fluorescência de raios X.

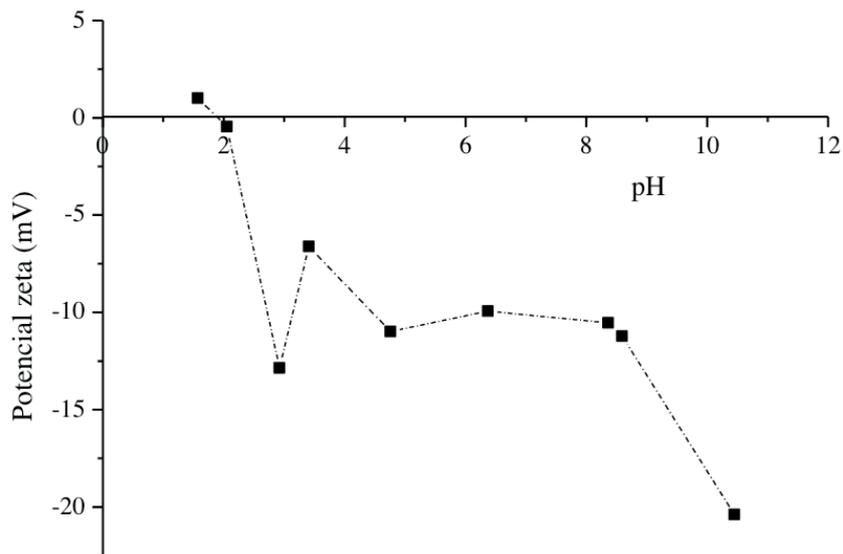


Figura 33 – Potencial zeta em função do pH para amostra de FVZ suportada em SBA-15

Ainda sobre o PIE da amostra pode-se observar no diagrama Eh-pH, da Figura 34, obtido para a temperatura de 298 K, e na proporção de 4:1 (B:Fe) e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de sílica, que no valor de pH em torno de 2,0, a sílica se apresenta na forma aniônica, enquanto o metal se apresenta na forma iônica férrica, dessa maneira o ferro é atraído para a sílica e permanece no material em solução, para em seguida sofrer a redução com borohidreto no interior dos poros da sílica, gerando assim, as nanopartículas de FVZ.

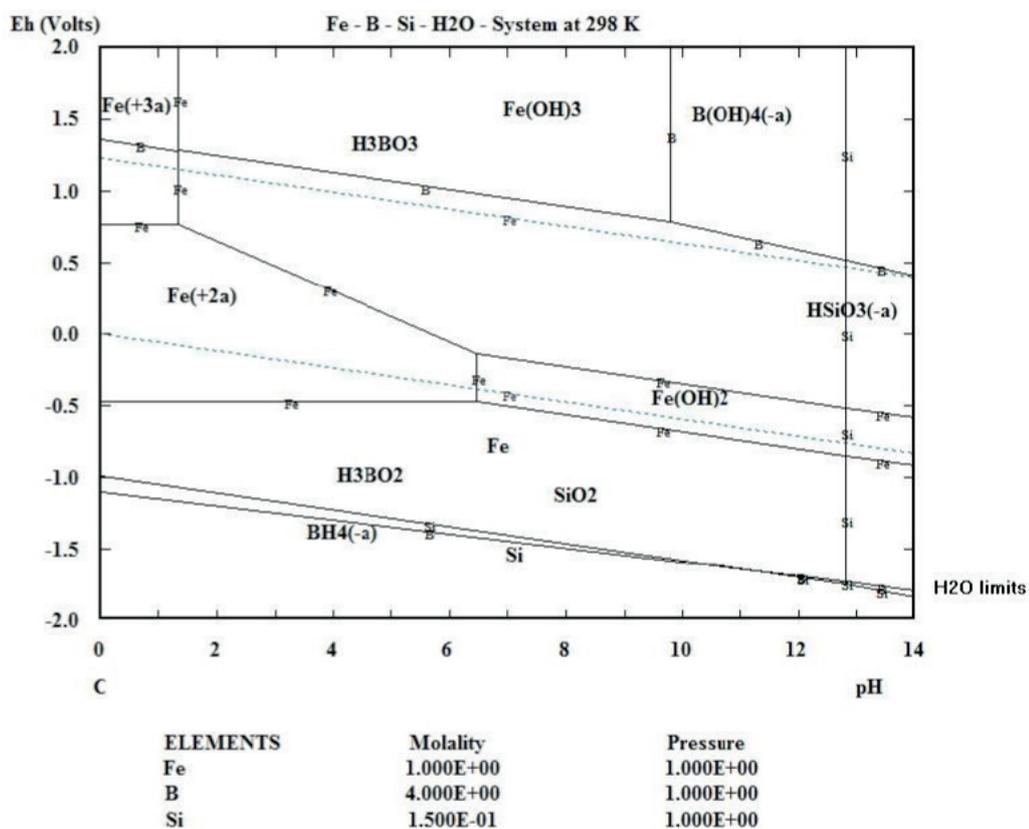


Figura 34 – Diagrama Eh-pH do sistema Fe-B-Si-H₂O em 298 K (Roine, 2006)

Ensaio de degradação do corante reativo red 243

Ensaio de degradação com nanopartículas de FVZ

Nesses ensaios foram empregadas as nanopartículas de FVZ da mKNANO a fim de buscar a condição ótima de aplicação do material sintetizado em laboratório, em uma temperatura de 25 °C.

Inicialmente foi experimentado uma quantidade de 9 mg.L⁻¹ de nanopartículas de FVZ, conforme previsto na literatura (SUN et al., 2013) para uma concentração de corante de 100 mg.L⁻¹ (ARAUJO, 2008), sob agitação de 150 rpm, sem o ajuste do pH da solução, que era de aproximadamente 6,0.

A cada 10 minutos de agitação, uma alíquota era retirada e filtrada para avaliar os parâmetros de cor e pH da amostra.

Foi observado que para uma concentração de 100 mg.L⁻¹ de corante, era necessário realizar sucessivas diluições das amostras, para realização da leitura no espectrofotômetro. Em vista disso, o mesmo teste foi conduzido com uma concentração de 20 mg.L⁻¹ de corante. Os resultados dos ensaios mencionados, podem ser visualizados na Figura 35.

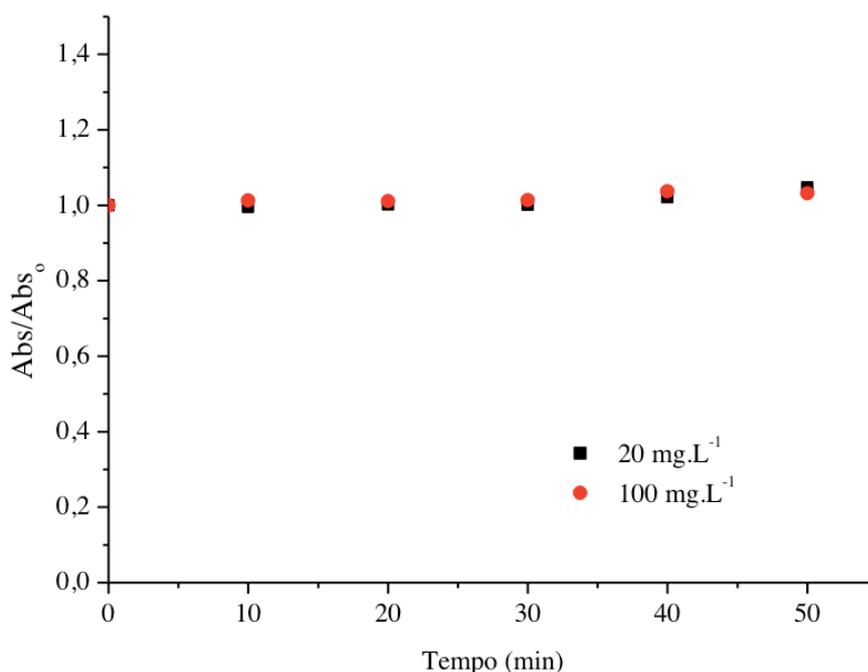


Figura 35 - Degradação do corante ao longo do tempo para uma concentração de 9 mg.L⁻¹ de FVZ

Condição: Fe = 9 mg.L⁻¹; T = 25°C; sem ajuste de pH (~6,0) e 150 rpm

Pela Figura 35, é possível verificar que não ocorreu a degradação do corante, pois como o pH do sistema não foi ajustado para o meio ácido e as nanopartículas de ferro elementar, que provavelmente estavam em pouca quantidade, não lixiviaram para o meio reacional e, conseqüentemente, não liberaram os elétrons do ferro para reagirem com o corante em solução, não permitindo a ocorrência da degradação. Durante esse ensaio,

o pH da amostra, ao longo do tempo, permaneceu praticamente em 6,02 e 6,11, para as concentrações de 20 e 100 mg.L⁻¹ de corante, respectivamente.

Um outro ensaio foi conduzido, praticamente nas mesmas condições do anterior, todavia com uma quantidade de 200 mg.L⁻¹ de nanopartículas de FVZ incorporadas ao sistema, para diferentes concentrações de corante (20 e 100 mg.L⁻¹), sem ajuste do pH, a fim de verificar uma possível degradação do corante em estudo. Os resultados obtidos nesse ensaio são apresentados na Figura 36.

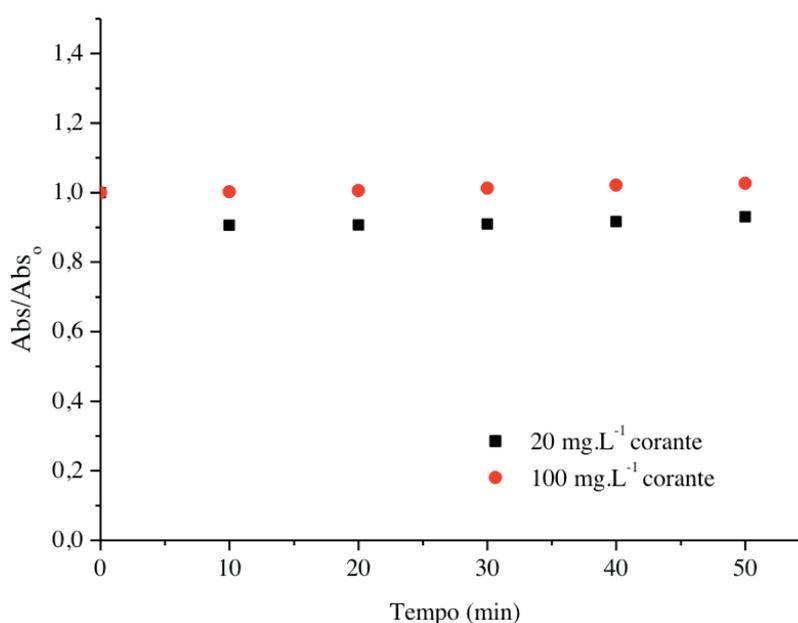


Figura 36 - Degradação do corante ao longo do tempo para uma concentração de 200 mg.L⁻¹ de nFVZ
Condição: Fe = 200 mg.L⁻¹; T = 25°C; sem ajuste de pH (~6,5) e 150 rpm

Como também pode se notar, na Figura 36, a concentração de 200 mg.L⁻¹ de FVZ não foi suficiente, para promover a quebra da molécula do corante, sem que o pH também fosse ajustado, para uma região mais ácida. Ainda assim, foi observado que o pH das amostras permaneceu em um valor médio de 6,52 e 6,66, para as duas concentrações do corante, respectivamente.

A justificativa para o aumento do pH, quando comparado ao ensaio apresentado anteriormente, foi devido à presença de uma maior quantidade de moléculas de ferro elementar disponível que, em solução, ao longo do tempo, vai lixiviando e liberando os elétrons, formando espécies oxidadas de ferro, que passam estar presentes, em uma região de predominância de pH mais elevado.

Como a degradação do corante não ocorria em um processo sem ajuste de pH, realizou-se então um ensaio em pH igual a 2,0, com diferentes quantidades de FVZ, e uma concentração de corante de 20 mg.L⁻¹. Os resultados desse ensaio descrito estão expostos na Figura 37.

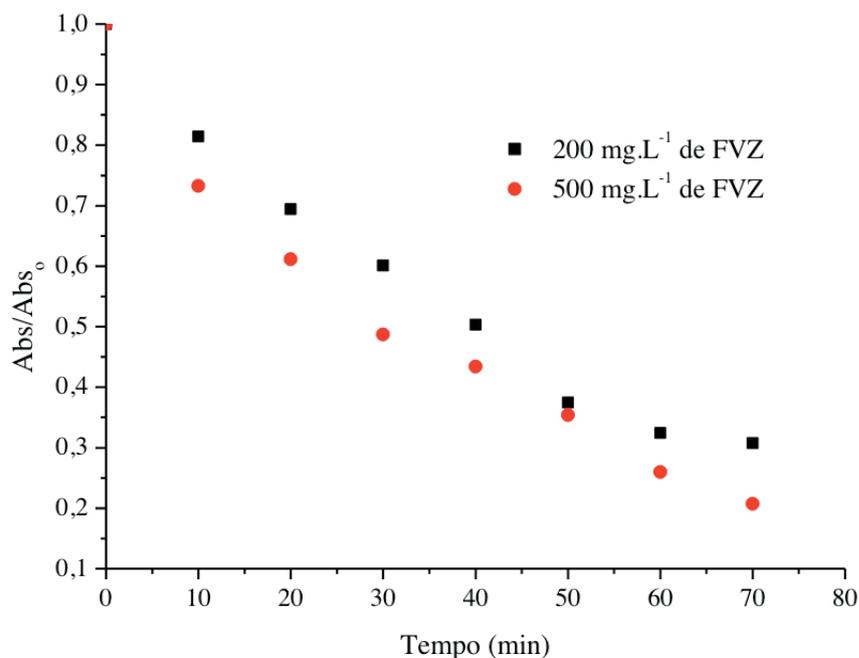


Figura 37 - Degradação do corante ao longo do tempo para uma concentração de 20 mg.L⁻¹ de corante
 Condição: [corante] = 20 mg.L⁻¹; T = 25°C; pH = 2,0 e 150 rpm

Com os resultados apresentados na Figura 37 ficou evidente que a degradação só iria ocorrer, caso o sistema fosse acidificado.

A diferença na quantidade mássica de nanopartículas de FVZ (20 mg e 50 mg), em solução não promoveu uma diferença na cinética de degradação do corante, que possa justificar a utilização de 50 mg para os demais ensaios, ao invés de 20 mg de FVZ. Tal justificativa também se comprova na literatura, quando se utilizou na condição ótima de ensaio, 20 mg de FVZ, durante um período de 60 minutos, para degradar um outro tipo de corante, na concentração de 0,3 mmol.L⁻¹. (MOON et al., 2011)

Analisando ainda a Figura 37 e fazendo uma comparação com a eficiência de degradação do corante, representada pela Figura 38, em meia hora de experimento, para as duas curvas apresentadas, foi possível de se constatar que 39,90 e 51,29% da coloração do corante foram degradados para as respectivas quantidades de 200 e 500 mg.L⁻¹ de nanopartículas de FVZ. Todavia, quando foi completada uma hora de experimento as eficiências de remoção obtidas para as concentrações de FVZ (200 e 500 mg.L⁻¹) obteve-se 67, e 74,01% na remoção de cor, respectivamente. Sendo assim, mais uma vez não se justifica a utilização de uma concentração de 500 mg.L⁻¹ de FVZ, conforme foi mostrado na Figura 38 que apresentou a eficiência de remoção de cor do corante para diferentes condições ensaiadas com as respectivas eficiências citadas.

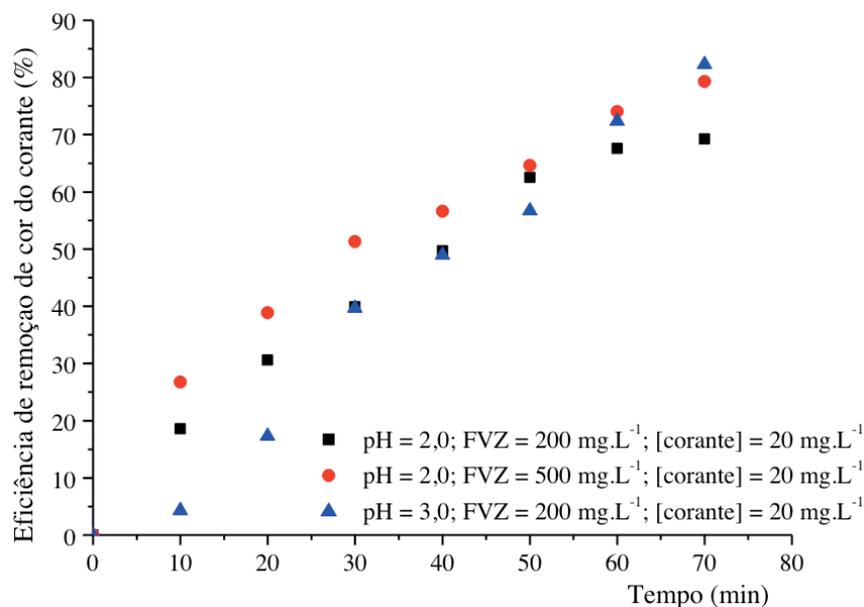


Figura 38 - Eficiência de remoção de cor do corante para diferentes condições experimentais

Condição: T = 25°C e 150 rpm

Ao fixar a concentração do corante em 20 mg.L⁻¹ e a das nanopartículas em 200 mg.L⁻¹, foi possível presenciar um comportamento diferenciado, quando se comparou o pH, conforme pode ser observado na Figura 39. No ensaio em que não houve ajuste de pH, este foi experimento foi realizado no pH da amostra (6,5).

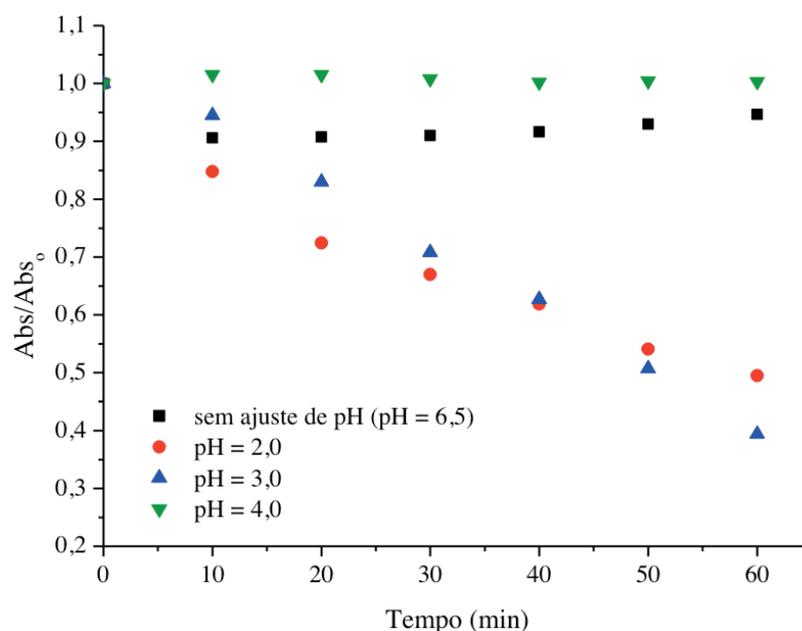


Figura 39 - Degradação do corante para diferentes valores de pH

Condição: Fe = 200 mg.L⁻¹; [corante] = 20 mg.L⁻¹; T = 25°C e 150 rpm

Pela Figura 39 é possível se constatar que a degradação em pH igual a 3,0, a degradação foi praticamente a mesma, em valor de pH igual a 2,0. A degradação do

corante, em pH igual a 3,0, foi maior quando comparado com o pH igual a 2,0 ao final dos 60min de reação. Todavia, em ambos sistemas mais ácidos, a degradação ocorreu, conforme era previsto. Já no ensaio realizado em pH igual a 4,0 e quando não se ajustou o pH da amostra, que era de 6,5, não foi observada a degradação do corante.

A degradação do corante em meio ácido se justifica pela lixiviação dos átomos de ferro elementar, que são transformados em espécies ionizadas (Figura 40), promovendo, a oxidação do metal, que permite liberar os elétrons do metal na solução, para serem utilizados na redução da estrutura molecular do corante, conforme era previsto. Interpretando ainda a Figura 39, pode-se notar que nos ensaios sem ajuste de pH (~6,5), a remoção de cor praticamente não ocorreu, como já explicado anteriormente.

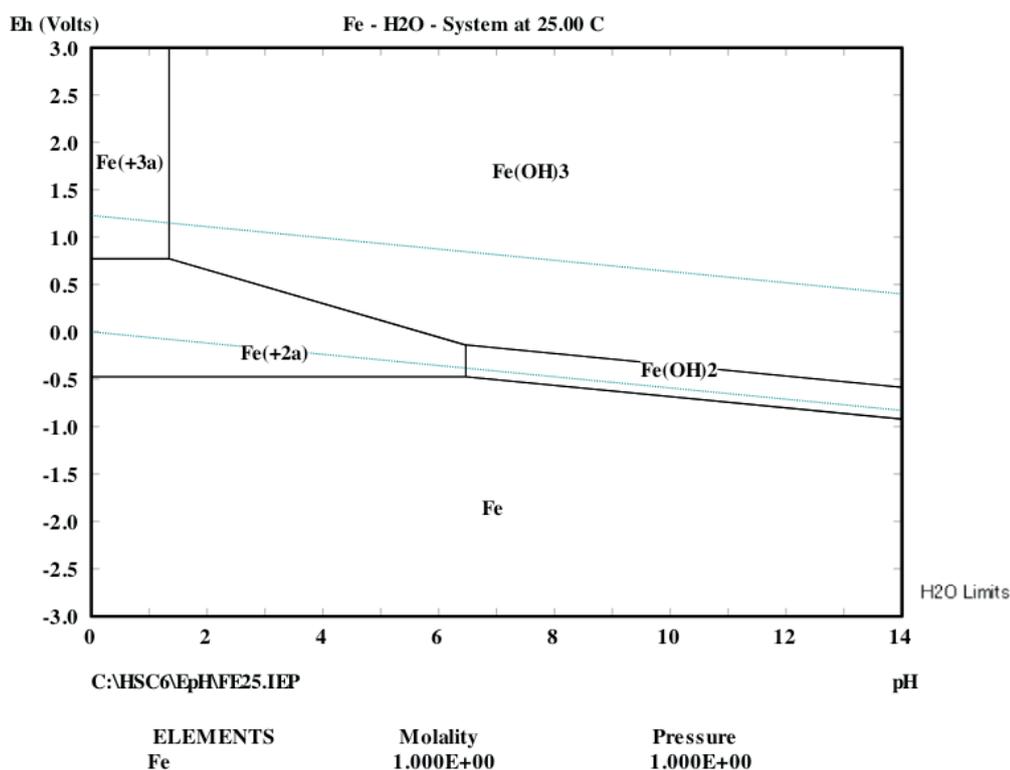
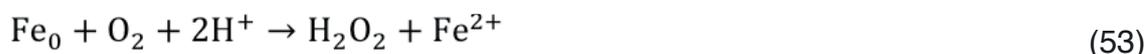


Figura 40 – Diagrama Eh-pH do sistema Fe-H₂O em 25 °C (Roine, 2006)

Em trabalhos publicados na literatura (JOO et al., 2004; LEE e SEDLAK, 2008; KEENAN e SEDLAK, 2008; XIA et al., 2014) foi estudada a degradação de compostos orgânicos (metanol e herbicidas), utilizando nanopartículas de FVZ, sem a presença de peróxido de hidrogênio. A quebra da estrutura do composto orgânico ocorreu devido a oxidação do ferro em meio ácido que, na presença de oxigênio, gerou um subproduto, o peróxido de hidrogênio, no sistema. Essa substância oxidante gerada, quando em contato com o íon ferroso, promovia a geração do radical hidroxila, conseqüentemente, permitia a ocorrência da reação de Fenton dentro do sistema. As reações (53-55) sugerem o mecanismo reacional do processo para os estudos mencionados.



Os dados termodinâmicos das reações (53-55) na temperatura de 25 °C, a mesma utilizada nos ensaios deste trabalho, são apresentados na Tabela 14.

<i>Reação</i>	<i>ΔH° (kJ)</i>	<i>ΔG° (kJ)</i>	<i>k</i>	<i>Log (k)</i>
53	-280.119	-211.943	1,363x10 ³⁷	37,135
54	-4.477	63.225	8,361x10 ⁻¹²	-11,078
55	-177.611	-240.208	1,222x10 ⁴²	42,087

Tabela 14 - Dados termodinâmicos das reações (53-55) para a temperatura de 25 °C

Conforme apresentado nas reações acima, e prevendo a formação de peróxido de hidrogênio, assim como a ocorrência da reação de Fenton, a temperatura reacional foi controlada (25 °C) no sistema, e o equipamento no qual o sistema permaneceu sob agitação constante não permitia o contato com o meio externo, minimizando possíveis interferentes. A quantificação da concentração de peróxido residual foi então avaliada, pela reação do peróxido de hidrogênio com o metavanadato de amônio, já citado no item 4.5.2.

O ensaio de degradação do corante foi realizado sem a introdução de uma concentração de peróxido de hidrogênio ao sistema, em um valor de pH igual a 3,0, com a concentração de corante de 20 mg.L⁻¹ e uma concentração de 200 mg.L⁻¹ de FVZ. Os resultados obtidos para este ensaio são apresentados na Figura 41, no qual as variáveis mensuradas foram avaliadas ao longo do tempo.

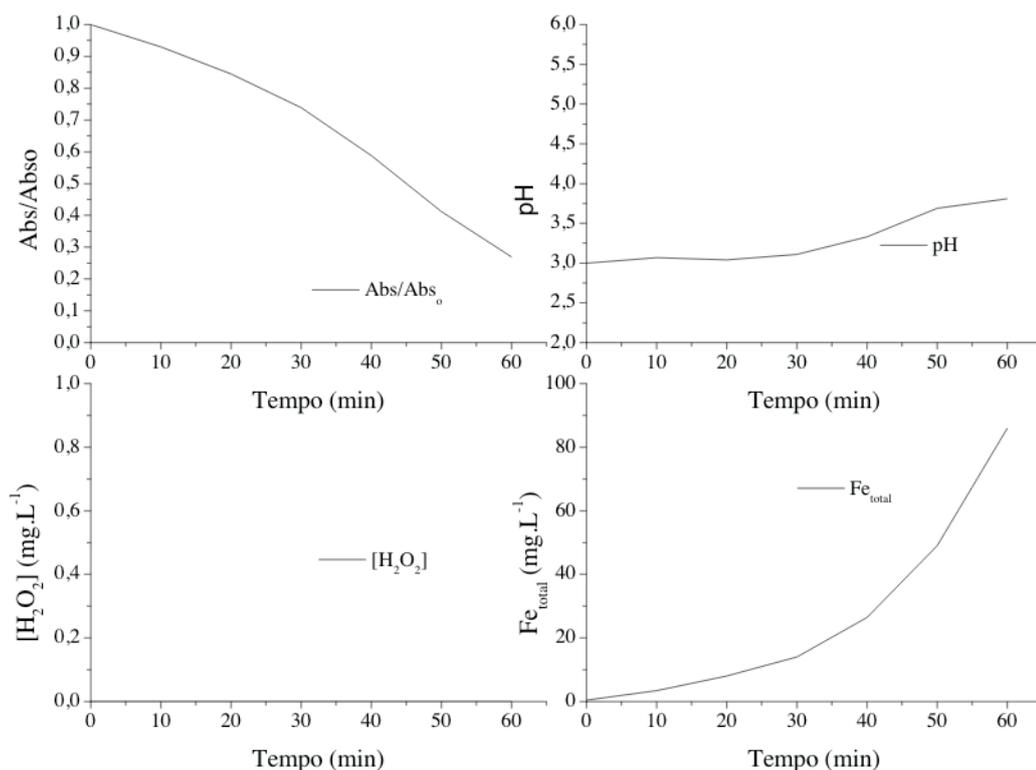


Figura 41 - Perfil de degradação do corante, do pH, da concentração de peróxido de hidrogênio residual e da concentração de ferro total ao longo do tempo

Condição: Fe = 200 mg.L⁻¹; [corante] = 20 mg.L⁻¹; pH = 3,0; T = 25°C e 150 rpm

É possível observar na Figura 41 que não foi constatada a presença de peróxido de hidrogênio residual no sistema, durante a degradação do corante no tempo de ensaio. Isso não significa dizer que não houve a geração de peróxido de hidrogênio no sistema, durante o ensaio. Conforme observado nas reações (53-55), o total consumo deste reagente oxidante pode ocorrer durante o experimento.

Todavia, a metodologia utilizada neste trabalho para quantificação do reagente oxidante só permite avaliar a concentração de peróxido de hidrogênio residual, e não o gerado no sistema que é automaticamente consumido, promovendo a reação de Fenton. (JOO et al., 2004; LEE e SEDLAK, 2008; KEENAN e SEDLAK, 2008; XIA et al., 2014).

Com os resultados obtidos nos ensaios para diferentes valores de pH, já apresentados na Figura 39, e nas mesmas condições citadas, foi possível elaborar uma outra relação, envolvendo a concentração do corante, ao longo do tempo, podendo ser vista na Figura 42, que não utilizou concentrações de peróxido de hidrogênio.

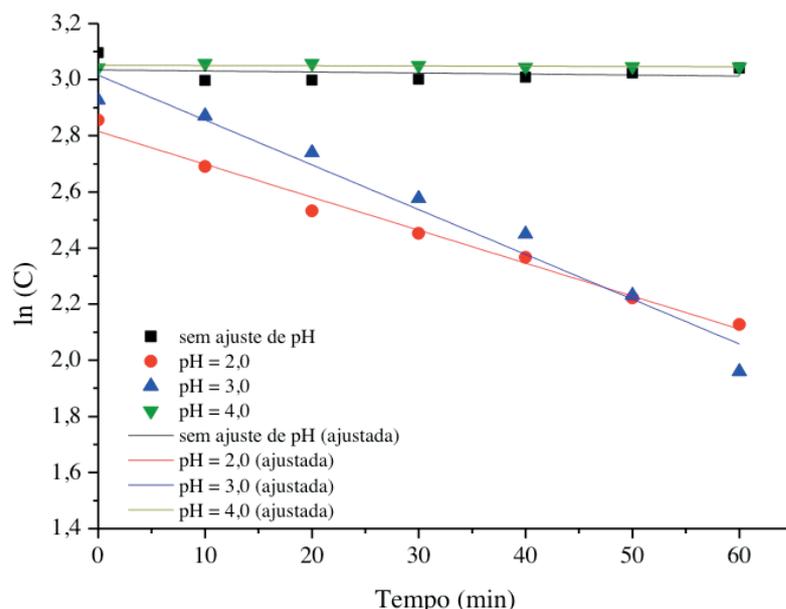


Figura 42 - Logaritmo da concentração do corante ao longo do tempo para diferentes valores de pH
 Condição: Fe = 200 mg.L⁻¹; [corante] = 20 mg.L⁻¹; T = 25 °C e 150 rpm

Ao analisar cada curva da Figura 42, é possível obter cada equação correspondente, com os respectivos fatores de correlação. A partir desses dados foi possível determinar alguns parâmetros cinéticos, como a ordem de reação e a constante reacional para a temperatura de 25 °C. Tais valores foram determinados e são apresentados na Tabela 15.

Pelos valores apresentados na Tabela 15, os coeficientes de correlação apresentaram valores satisfatórios, somente para os valores de pH igual a 2,0 e 3,0, sendo possível dizer que a degradação do corante em estudo apresenta um comportamento cinético de primeira ordem. As constantes cinéticas para cada um dos valores de pH iguais são apresentadas na Tabela 16.

<i>pH</i>	<i>Equação da reta</i>	<i>R</i> ²
2,0	$y = -0,01175x + 2,8160$	0,9848
3,0	$y = -0,00895x + 3,0013$	0,9557
4,0	$y = -8,95 \times 10^{-5}x + 3,0515$	-0,0786
sem ajuste	$y = -3,66 \times 10^{-4}x + 3,0347$	-0,1408

Tabela 15. Equações da reta e coeficientes de correlação para diferentes valores de pH

<i>pH</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>k (s⁻¹)</i>
2,0	0,01175	$1,96 \times 10^{-4}$
3,0	0,00895	$1,49 \times 10^{-4}$

Tabela 16. Constante cinética do corante a 25 °C para diferentes valores de pH

Constata-se que o pH interfere de forma sutil, provavelmente em decorrência da força iônica gerada no sistema, diretamente no valor da constante cinética do corante,

conforme foi apresentado na Tabela 15. Tal fato é justificado pelo ambiente ácido permitir uma melhor solubilização do ferro na espécie ionizada e, conseqüentemente, uma maior disponibilidade de elétrons no sistema para promover ao longo do tempo a redução do composto, conforme também já explicado na Figura 40.

Analisando ainda o comportamento da reação do corante na presença das nanopartículas de FVZ ao longo do tempo, foram realizados ensaios em diferentes temperaturas, com objetivo de determinar a energia de ativação do sistema. Em função disso, foi plotado o gráfico do logaritmo da concentração em função do tempo, para diferentes valores de temperatura, para que fossem levantadas as constantes cinéticas de cada temperatura, conforme apresentado na Figura 43.

Na Figura 43, em cada valor de temperatura foi obtida uma equação da reta característica para o decaimento da concentração do corante que, conforme já mencionado, é de primeira ordem.

As equações obtidas e os coeficientes de correlação das retas de cada temperatura ensaiada foram organizados na Tabela 17, e a partir desta Tabela foram determinadas as constantes cinéticas, nas condições experimentais ensaiadas.

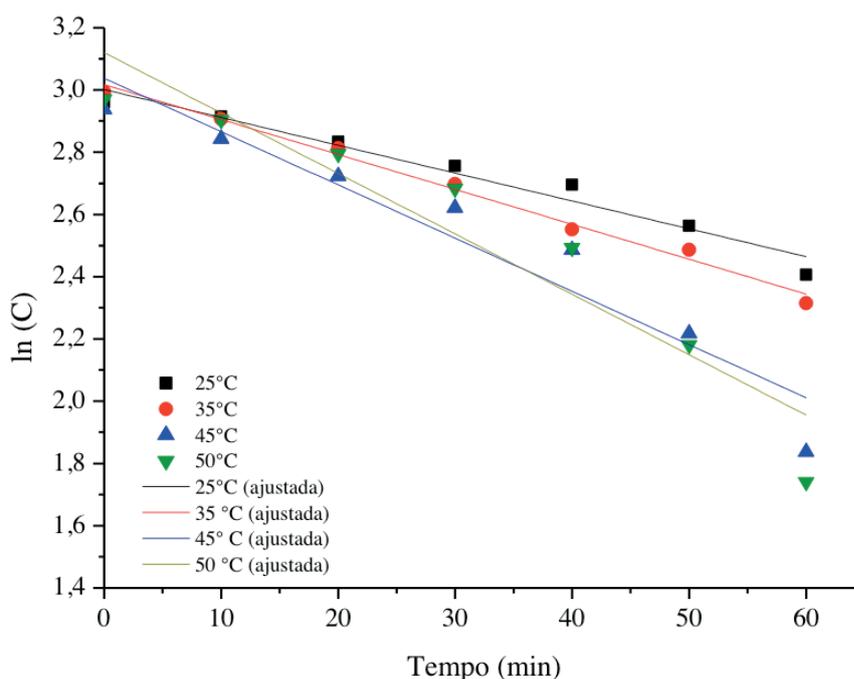


Figura 43 - Logaritmo da concentração do corante ao longo do tempo para diferente valores de temperatura

Condição: Fe = 200 mg.L⁻¹; [corante] = 20 mg.L⁻¹; pH = 3,0 e 150 rpm

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Equação da reta</i>	<i>R²</i>
25	$y = -0,00895x + 3,0013$	0,9557
35	$y = -0,01122x + 3,0171$	0,9888
45	$y = -0,01711x + 3,0372$	0,9057
50	$y = -0,01942x + 3,1201$	0,8798

Tabela 17 - Equações da reta e o coeficiente de correlação para diferentes valores de temperaturas

Conforme já era esperado, o aumento da temperatura promove um decaimento mais acentuado na degradação do corante, e tal constatação foi comprovada por *Arrhenius*, através da equação característica da cinética de reações químicas, cujo aumento da temperatura promove um aumento na constante cinética, e isso pode ser evidenciado na Tabela 18, na qual é apresentada a constante para cada valor de temperatura.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>k (min⁻¹)</i>	<i>k (s⁻¹)</i>
25	0,00895	$1,49 \times 10^{-4}$
35	0,01122	$1,87 \times 10^{-4}$
45	0,01711	$2,85 \times 10^{-4}$
50	0,01942	$3,24 \times 10^{-4}$

Tabela 18. Constante cinética de reação de degradação do corante para diferentes valores de temperatura

Baseado nos valores obtidos de constante cinética, foi possível determinar a energia de ativação do sistema, assim como o regimento do mecanismo. Na Figura 44, que é representada pelo gráfico da equação de *Arrhenius* para o sistema, foi possível determinar a energia de ativação do processo, e baseado no valor obtido foi possível estimar o mecanismo que controla o sistema reacional.

O valor de energia de ativação obtida pelo gráfico (Figura 44) foi de 25,8 kJ.mol⁻¹, sugerindo, que o mecanismo difusional constitui uma etapa controladora do sistema. Segundo Ribeiro Filho (2005) e Schmal (2009), valores de energia de ativação menores que 30 kJ sugerem mecanismo difusional, enquanto que acima de 40 kJ, indicam processos controlados pela reação química. E entre os valores mencionados, são identificados como controle misto.

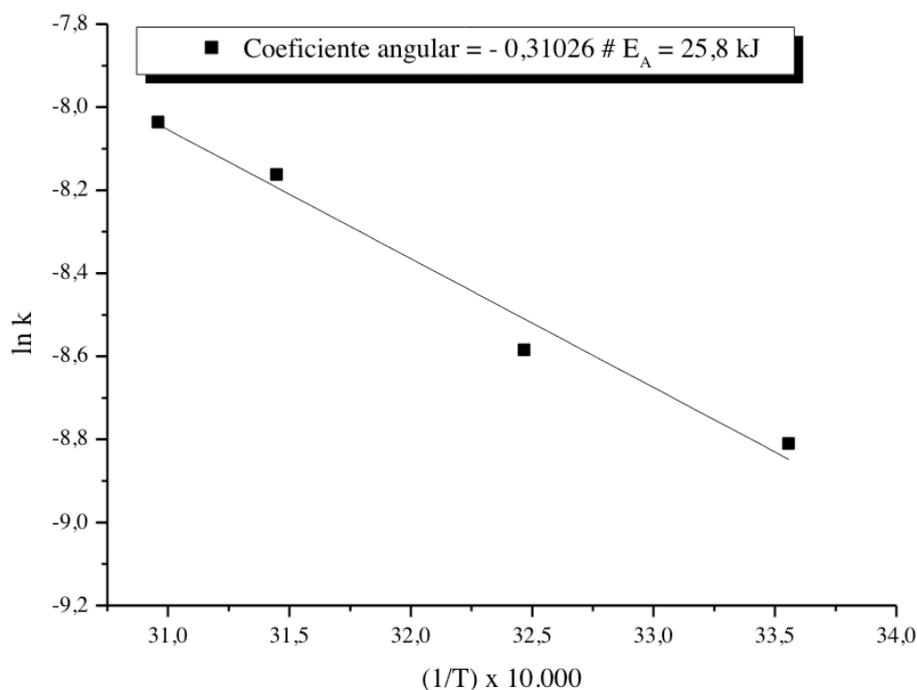


Figura 44 - Gráfico para cálculo da energia de ativação do corante
 Condição: Fe = 200 mg.L⁻¹; [corante] = 20 mg.L⁻¹; e 150 rpm, pH = 3,0

Sendo assim, para todos os sistemas ensaiados, envolvendo as nanopartículas de FVZ, a condição ótima experimentada foi em pH igual a 3,0, para uma concentração de 200 mg.L⁻¹ de FVZ, com concentração inicial de corante de 20 mg.L⁻¹, devido as sucessivas diluições necessárias, para leitura da amostra no espectrofotômetro.

Ensaio de degradação do corante com nanopartículas de FVZ e peróxido de hidrogênio

A degradação do corante reativo red 243, foi testada com 200 mg.L⁻¹ de nanopartículas de FVZ, em pH igual a 3,0, e em diferentes concentrações de corante, a fim de saber a concentração ideal.

Os ensaios foram realizados através da pesagem das nanopartículas de FVZ e do corante, que em seguida eram colocados em contato com uma solução de peróxido de hidrogênio de 100 mg.L⁻¹ e colocados para agitação (150 rpm), na temperatura de 25 °C. Durante os intervalos de tempo preestabelecidos, alíquotas de 10 mL eram retiradas para avaliar a dosagem do corante, do peróxido de hidrogênio residual e do ferro em solução.

A concentração inicial de corante ensaiada na solução foi de 100 mg.L⁻¹, ao invés dos 20 mg.L⁻¹, pois para o segundo valor utilizado durante os experimentos, a degradação se dava de forma muito rápida, tornando inviável o acompanhamento das variáveis que foram avaliadas.

Apesar da proporção teórica sugerida por Wang e Lemley (2001) ser de 1:10 (Fe²⁺:H₂O₂), segundo Gogate et al (2004), a razão de degradação de um composto orgânico

é de 0,1 a 10 para $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$. Já a razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}$, observada por Deng e Englehardt (2006) variou entre 0,8 a 100 para diferentes espécies iônicas de ferro.

Sendo assim, foi escolhida uma proporção mássica, tendo em vista que o material metálico, era baseado em nanopartículas de ferro elementar, em uma razão de 1:5 de ferro, com relação ao peróxido de hidrogênio.

Esse valor escolhido, se justifica também, pelo fato de serem usados nos experimentos nanopartículas e, em vista disso, promover no sistema reacional uma maior área de contato entre as espécies em solução.

Todavia, antes de iniciar os experimentos com as nanopartículas de ferro de valência zero, foi realizado um ensaio comparativo com amostras de ferro de valência zero de tamanho diferenciado. A amostra de ferro de escala micrométrica foi obtida da Sigma Aldrich, e a distribuição do tamanho de partícula realizada é apresentada na Figura 45.

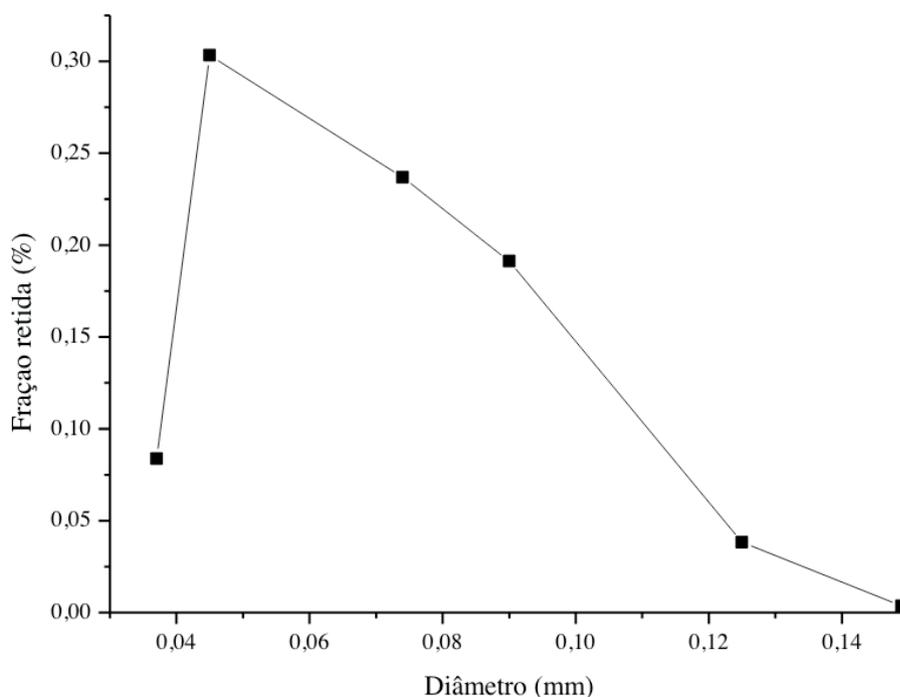


Figura 45 - Análise Granulométrica Diferencial do ferro elementar da Sigma Aldrich

Pela análise granulométrica diferencial apresentada na Figura 45 é possível constatar que a maior parte do material retido apresentou uma abertura de malha de 325 mesh, isto é, um diâmetro de $45 \mu\text{m}$. Já as partículas de ferro de valência zero em escala nanométrica possuem o diâmetro médio de 25 nm , conforme é apresentado pela mKNANO.

Sendo assim, ensaios com a diferença entre os tamanhos das partículas de ferro elementar foram testados, a fim de avaliar a influência da área de contato do material, com a solução do corante, e em vista disso, foram mensurados os parâmetros de eficiência de degradação do corante e a concentração do peróxido de hidrogênio residual ao longo do tempo. Os valores obtidos nos experimentos podem ser constatados, na Figura 46, na qual

o ensaio foi realizado em pH igual a 3,0, sob agitação de 150 rpm, em uma temperatura de 25 °C.

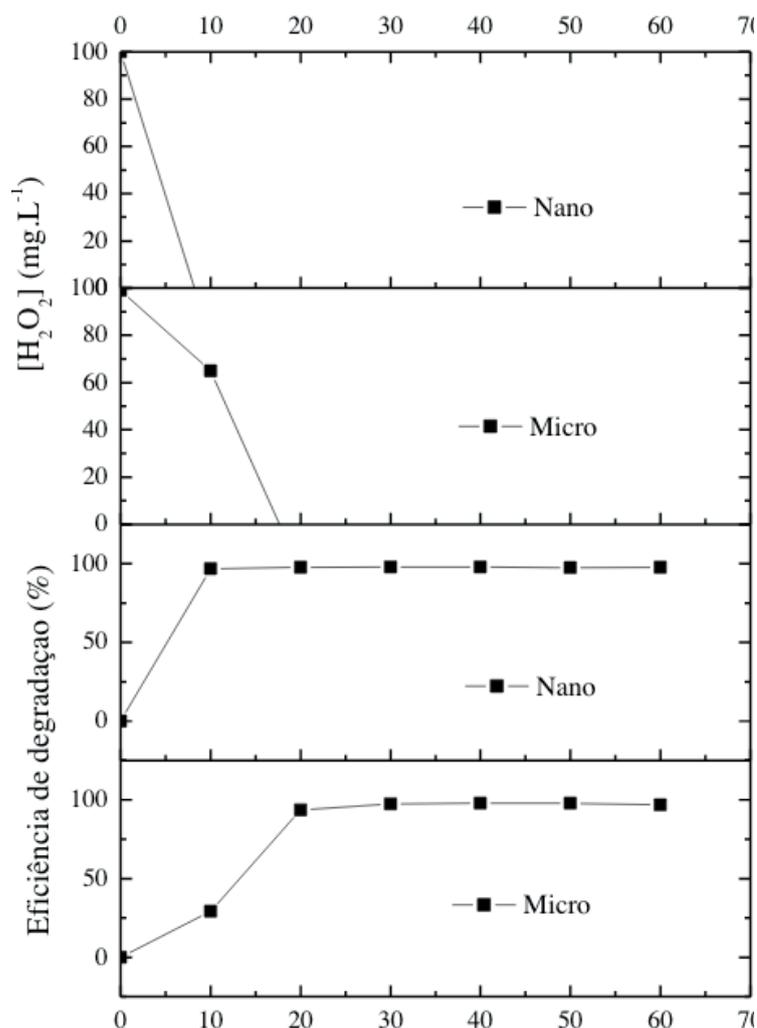


Figura 46 - Perfil da concentração do peróxido de hidrogênio residual e a eficiência de degradação do corante ao longo do tempo para tamanhos diferentes de ferro elementar

Condição: Fe = 200 mg.L⁻¹; $[H_2O_2]$ = 100 mg.L⁻¹; [corante] = 100 mg.L⁻¹; pH = 3,0; 150 rpm; T = 25 °C

A amostra em escala micrométrica foi realizada para um volume de 400 mL de amostra, e o comportamento observado foi o mesmo realizado em escala nanométrica, com um volume de amostra menor, de 100 mL, ou seja, ao término do ensaio, o corante havia sido degradado de forma satisfatória.

Todavia, é possível observar claramente, na Figura 46, que a cinética de degradação do corante ocorreu de forma mais rápida, para as partículas de ferro elementar em escala nanométrica, assim como o consumo do peróxido de hidrogênio disponibilizado no sistema, na concentração de 100 mg.L⁻¹.

As constatações mencionadas acima podem ser explicadas pelas partículas de ferro de valência zero em escala nanométrica promoverem, para uma mesma massa de ferro elementar utilizada, uma área de contato maior, promovendo um aumento na reatividade

do sistema, quando comparadas com as partículas em escala micrométrica, conforme já era previsto.

Considerando que as partículas de ferro elementar apresentam formato esférico, e isso foi constatado na fotomicrografia de MET deste trabalho, é possível comparar as áreas de diferentes tamanhos. Sendo o formato geométrico esférico, e considerando a área da esfera como $4\pi R^2$, a partícula nanométrica possui, então, uma área aproximada de $7,85 \times 10^{-15} \text{ m}^2$, enquanto a micrométrica $2,54 \times 10^{-8} \text{ m}^2$. Portanto, uma menor área superficial será responsável por propiciar um menor índice de vazios entre a vizinhança de cada partícula, promovendo, um maior contato entre as superfícies reacionais.

Essa maior área de contato das partículas nanométricas foi responsável por atingir a máxima eficiência de degradação da estrutura do corante e o consumo total do peróxido de hidrogênio em 10 minutos de experimento. Enquanto que as partículas micrométricas só atingiram os valores máximos dos parâmetros citados em 20 minutos de experimento, pois apresentam uma cinética reacional mais lenta e um maior índice de vazios entre cada uma das partículas vizinhas.

Todavia, as partículas de 25 nm promoveram no sistema uma maior concentração de ferro total após o ensaio experimental, pois a maior área de contato da partícula, fez com que o ferro elementar fosse lixiviado ao sistema de forma mais rápida e, em seguida, promoveu o início da reação de Fenton. A proporção da concentração de ferro total após o término do ensaio foi de aproximadamente 5:1 (nanométrico: micrométrico), chegando a valor de 166 mg.L^{-1} de ferro total. Já a proporção média da concentração de ferro total ao longo do experimento foi 8,45 vezes maior para as partículas menores.

Como o peróxido de hidrogênio, na concentração de 100 mg.L^{-1} , em contato com as nanopartículas de FVZ em pH igual a 3,0, promoveu uma rápida descoloração do sistema, diferentes concentrações do corante foram ensaiadas, conforme é apresentado na Figura 47.

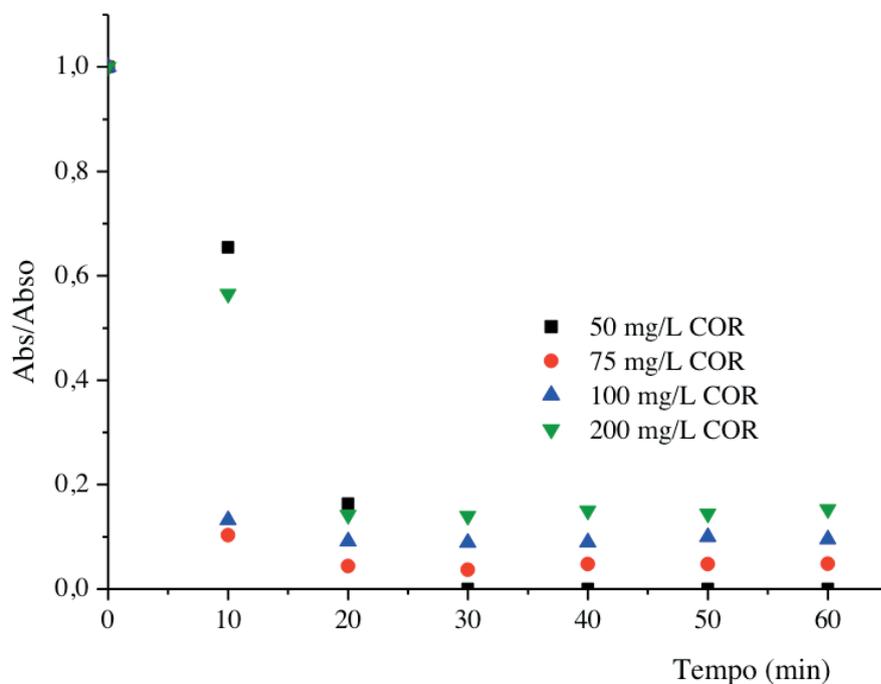


Figura 47 - Perfil de degradação do corante para diferentes concentrações ao longo do tempo

Condição: Fe = 200 mg.L⁻¹; [H₂O₂] = 100 mg.L⁻¹; pH = 3,0; T = 25°C e 150 rpm

Constata-se pela Figura 47 que as concentrações de corante nos valores de 75 e 100 mg.L⁻¹ são praticamente as mesmas curvas de degradação. Entretanto, observa-se que na concentração de 200 mg.L⁻¹, a degradação foi menor, também observada pela Figura 48, em outras condições, devido à proporção de Fe e H₂O₂ se manter fixa no sistema, e não ser suficiente para promover a quebra da estrutura do corante de forma mais rápida, conforme observado nas concentrações de 75 e 100 mg.L⁻¹.

Ainda sobre a Figura 47 é possível notar que a maior parte da degradação do corante ocorre nos 10 minutos iniciais do experimento, apresentando assim, uma cinética de degradação rápida e, de difícil quantificação dos parâmetros avaliados. A escolha pela concentração de 100 mg.L⁻¹ de corante nos demais ensaios, se deve à proporção mássica de 1:5 de Fe:H₂O₂ já mencionada.



Figura 48 - Comparação da amostra antes e após de 60 minutos ensaiados

Condição ensaiada: Fe = 200 mg.L⁻¹; [corante] = 100 mg.L⁻¹; [H₂O₂] = 100 mg.L⁻¹; T = 25°C; pH = 3,0 e 150 rpm

O perfil de consumo do peróxido de hidrogênio utilizado ao longo do tempo é ilustrado

na Figura 49, no qual foi possível constatar que para as concentrações de 75 e 100 mg.L⁻¹ de corante, em pH igual a 3,0, ocorreram de forma mais acentuada. Acredita-se que a concentração de 100 mg.L⁻¹ de corante, seja a condição ótima de trabalho para esse sistema, devido ao comportamento observado, que também pode ser notado na Figura 49.

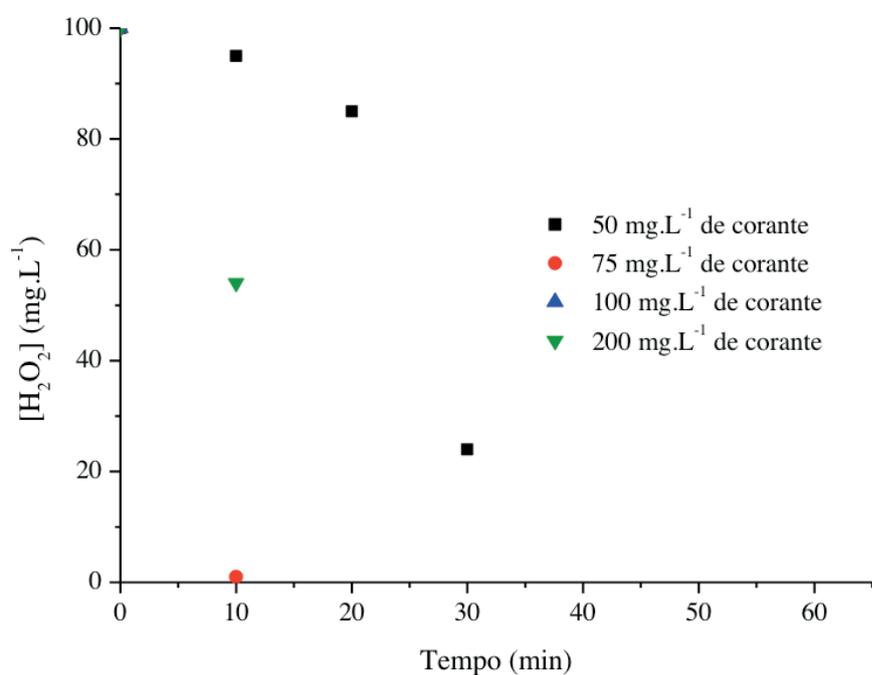


Figura 49 - Perfil de consumo do peróxido de hidrogênio para diferentes concentrações de corante
Condição ensaiada: Fe = 200 mg.L⁻¹; [H₂O₂] = 100 mg.L⁻¹; pH = 3,0; T = 25°C e 150 rpm

Ainda sobre o perfil do peróxido de hidrogênio na concentração mencionada, é notório observar na Figura 50, que na reação onde ocorre o Fenton homogêneo, a degradação ocorre de forma mais rápida e eficiente quando o pH do meio é ajustado para ácido, na presença de peróxido de hidrogênio e durante a utilização de 20 mg de nanopartículas de FVZ.

Sendo assim, fica evidente que a concentração de peróxido de hidrogênio utilizada nos ensaios no valor de 100 mg.L⁻¹ (aproximadamente 3 mmol.L⁻¹) é suficiente para promover a degradação do corante, e ainda assim, ser abaixo da concentração utilizada nas reações de Fenton com nanopartículas de FVZ encontradas na literatura, como por exemplo, de 9 mmol.L⁻¹ (FARD et al., 2013); 60 mmol.L⁻¹ (ZHOU et al., 2015); 5,9 mmol.L⁻¹ (MOON et al., 2011), para diferentes compostos orgânicos.

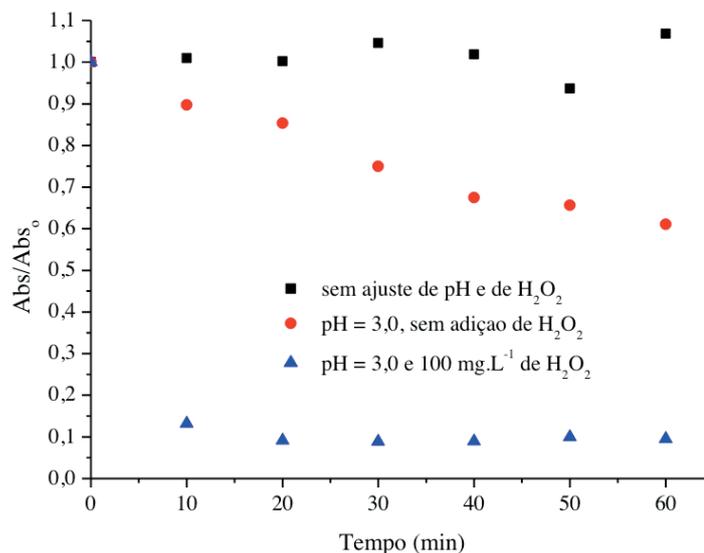


Figura 50 - Perfil da remoção de cor do corante para diferentes concentrações de H₂O₂
 Condição: Fe = 200 mg.L⁻¹; [corante] = 100 mg.L⁻¹; T = 25°C e 150 rpm

A presença de peróxido de hidrogênio em pH ácido promove uma degradação satisfatória de forma rápida, principalmente nos instantes iniciais. Tal fato se justifica pela oxidação do ferro a íon ferroso, gerando ao sistema elétrons que promovem a formação de radicais hidroxila e, conseqüentemente a quebra da estrutura do corante, conforme é previsto pelo processo convencional do Fenton.

A eficiência de remoção da coloração do corante foi acompanhada ao longo do tempo, e comparada para os três tipos de sistemas ensaiados, nas condições de 20 mg FVZ e 100 mg.L⁻¹ de corante. Tal constatação é apresentada na Figura 51, no qual a eficiência de degradação do corante chegou a mais de 90%, em 20 minutos de reação, quando foi utilizado o peróxido de hidrogênio, em meio ácido. Todavia, quando não se ajustou o pH e adicionou-se peróxido de hidrogênio ao sistema, nada ocorreu, conforme já era esperado.

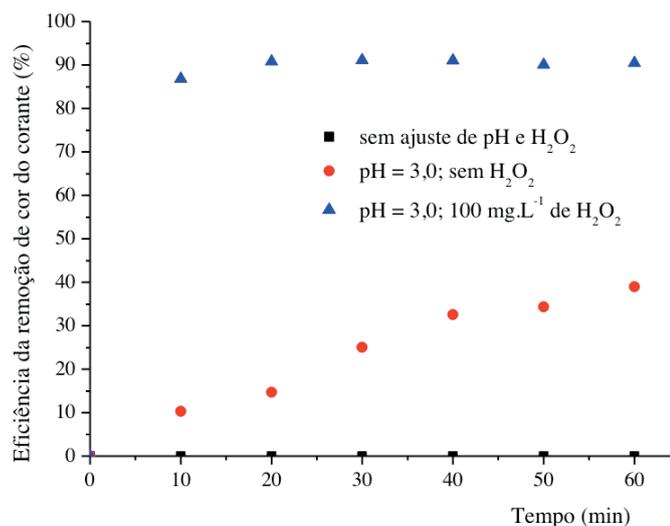


Figura 51 - Eficiência da remoção de cor do corante quando comparados ao pH e ao peróxido de hidrogênio

Condição: Fe = 200 mg.L⁻¹; [corante] = 100 mg.L⁻¹; T = 25°C e 150 rpm

A evidência de que o sistema reacional funcionou melhor, em um valor de pH igual a 3,0, já foi apresentada nas Figuras 50 e 51. Agora, quando se avaliou a degradação do corante, junto à presença do peróxido de hidrogênio residual, de acordo com a Figura 52, é facilmente observável que a eficiência de remoção da cor do corante, ocorre em aproximadamente 10 minutos de reação, para a condição de 200 mg.L⁻¹ FVZ, 150 rpm de agitação e uma concentração de 100 mg.L⁻¹ de corante.

Pela Figura 52 foi possível constatar, novamente, que o pH é uma variável fundamental ao processo Fenton, e que o ajuste em valor igual a 3,0 permitiu uma melhor eficiência de degradação, e que também foram descritos na literatura (MOON et al (2011); FARD et al (2013); ZHOU et al (2015); WANG et al (2016)), permitindo levar ao consumo de todo o peróxido de hidrogênio disponível no sistema em aproximadamente 10 minutos. Todavia, quando o ajuste de pH não é realizado, a degradação do corante não ocorre e não obedece a uma lógica, que permita correlacionar com a presença do peróxido de hidrogênio no sistema. Na literatura (MOON et al., 2011) foi relatado que o ensaio seguido, simultaneamente, do peróxido de hidrogênio com as nanopartículas de FVZ permitiram obter uma melhor eficiência de degradação, quando comparado com a forma sequencial, no qual primeiro o corante permanece em contato com as nanopartículas de FVZ durante um intervalo de tempo, e em seguida é adicionado o peróxido de hidrogênio no sistema.

O consumo muito sutil de peróxido de hidrogênio começa a ocorrer até os 10 minutos iniciais, e depois ele começa a ser formado no sistema, significando dizer que ele não foi quebrado pelos elétrons cedidos da oxidação das nanopartículas de FVZ.

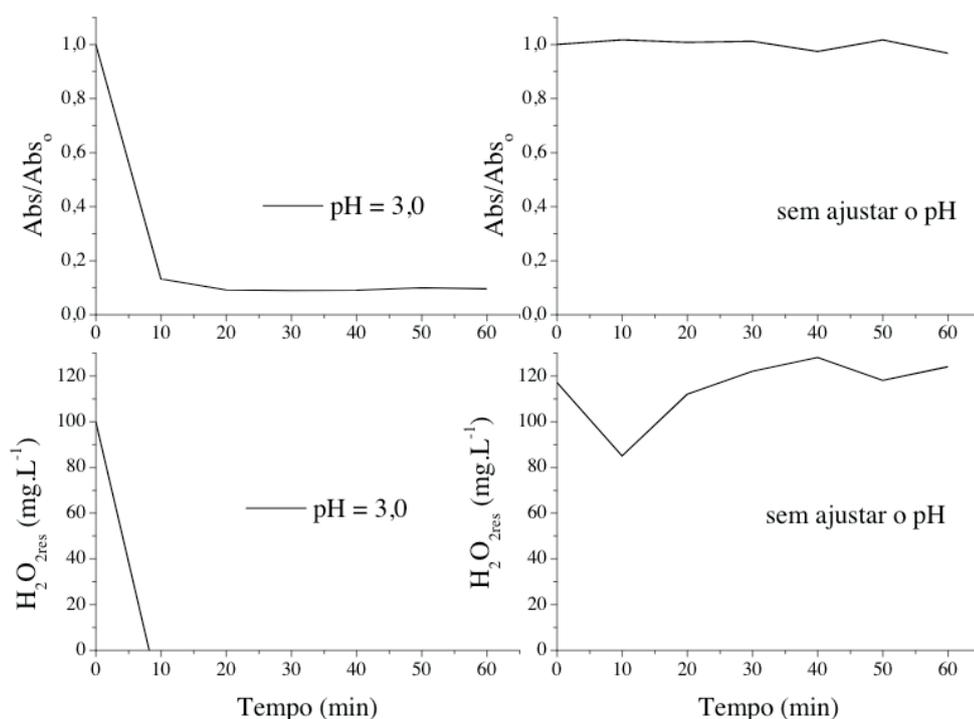


Figura 52 - Perfil de degradação do corante e do peróxido de hidrogênio em diferentes valores de pH ao longo do tempo

A mesma importância do pH ao sistema pode ser constatada pela Figura 53, no qual foram realizados ensaios sem ajuste de pH, observando o comportamento do corante, junto ao pH, para presença ou não de peróxido de hidrogênio na concentração de 100 mg.L^{-1} , massa de 20 mg de FVZ e sob agitação de 150 rpm.

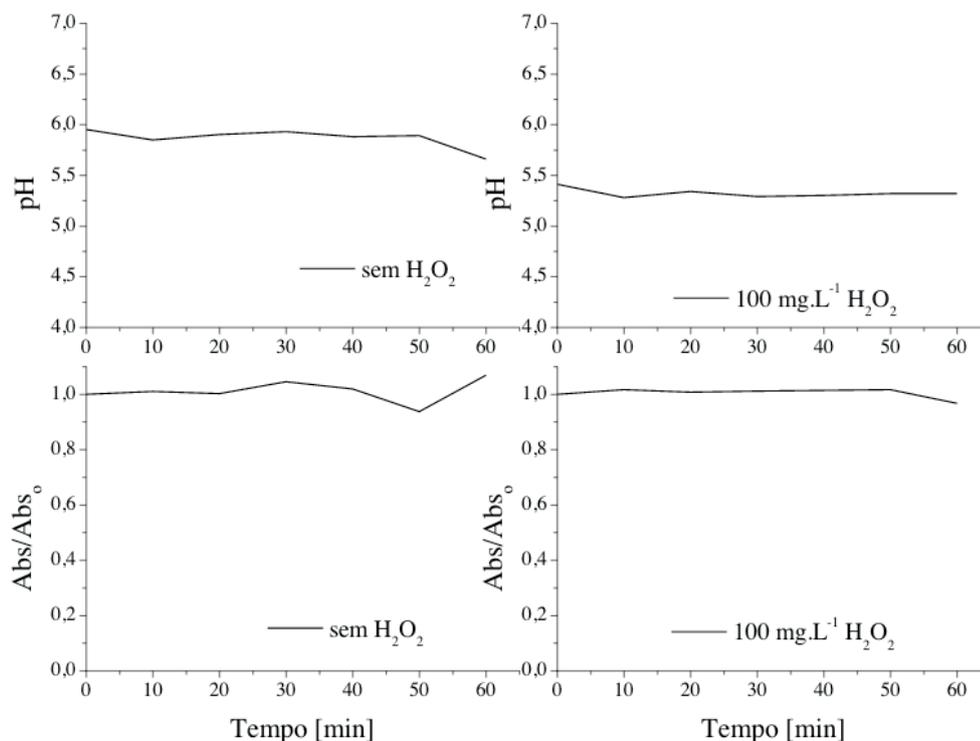


Figura 53 - Perfil de degradação do corante e do pH ao longo do tempo

Condição: $\text{Fe} = 200 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{corante}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$ e 150 rpm

É notável pela Figura 53, que a degradação do corante na presença do peróxido de hidrogênio praticamente não ocorreu durante todo o tempo experimentado. Ao final do ensaio o pH no sistema reacional, era em torno de 5,3. A justificativa para o fato se deve à presença do radical hidroxila que provavelmente não reagiu com o corante nem com as nanopartículas de FVZ, conforme mostra a Figura 54. Já na ausência de peróxido de hidrogênio, a quantidade de corante era muito superior, comparada às nanopartículas de FVZ, que ao longo do tempo se oxidaram, e aumentaram a coloração da amostra, fazendo com que a razão da absorvância fosse maior que 1, não permitindo observar nenhuma lógica para os picos observados.



Figura 54 - Amostra ensaiada antes e depois de 60 minutos de experimento sem ajuste de pH
Condição ensaiada: Fe = 200 mg.L⁻¹; [H₂O₂] = 100 mg.L⁻¹; sem ajuste de pH; T = 25°C e 150 rpm

As nanopartículas de FVZ, utilizadas nos ensaios, mostraram que a participação delas no sistema reacional foi fundamental para a degradação do composto em estudo. Todavia, a eficiência de reação só foi possível graças ao ambiente ácido do sistema, para a promoção da lixiviação das nanopartículas, conforme já se sabia pela Figura 40, ocorrendo assim, a reação de Fenton homogênea. Todavia, nem todo o ferro disponível no sistema lixiviava. Algumas das nanopartículas de FVZ que não lixiviam ficavam retidas na membrana de filtração, após os ensaios experimentais, conforme pode ser observado na Figura 55.

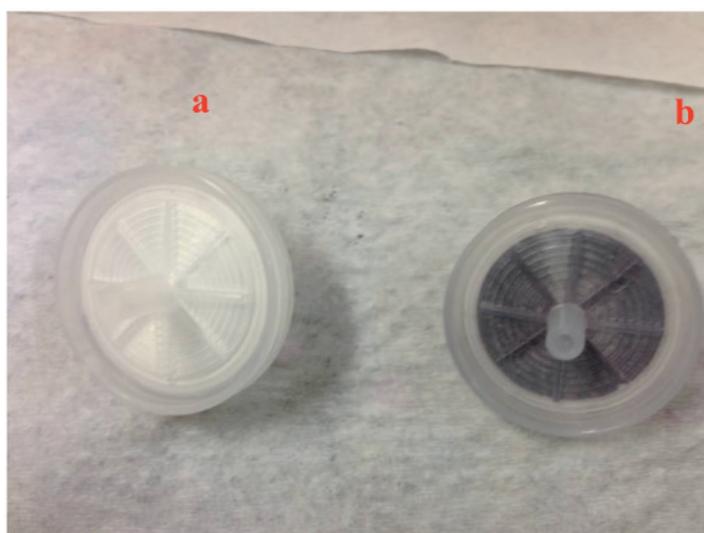


Figura 55 - Membranas de filtração utilizadas para separar as nanopartículas de FVZ não reagida (a) nova; (b) saturada de FVZ após o ensaio

A Figura 56 representa o perfil da concentração de ferro total dissolvido analisado ao longo do tempo para diferentes concentrações de corante ensaiadas, na condição de pH igual a 3,0, 150 rpm de agitação e uma concentração de 100 mg.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e 20 mg iniciais de FVZ, para um volume de 100 mL, ou seja, 200 mg.L⁻¹ de FVZ, como vem sendo mencionado no texto.

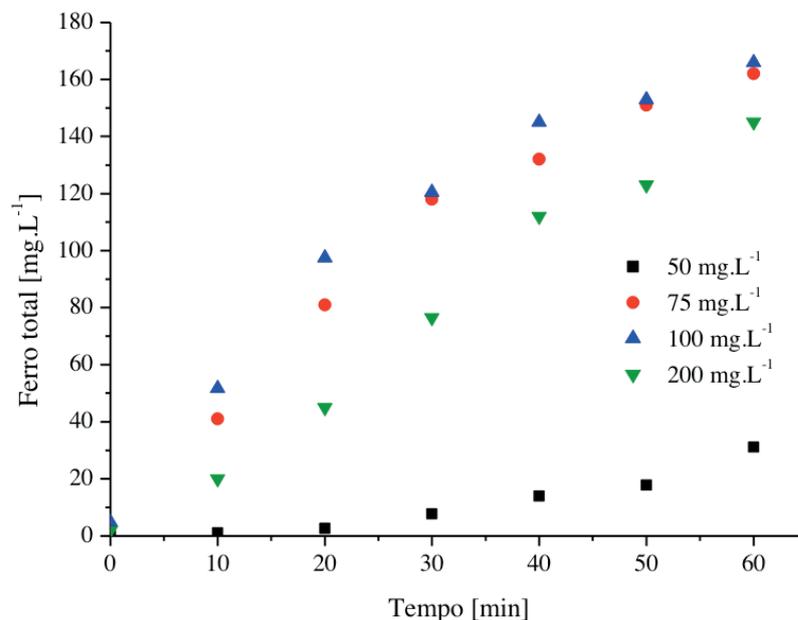


Figura 56 - Perfil da concentração do ferro total para diferentes concentrações de corante ao longo do tempo

Condição: Fe = 200 mg.L⁻¹; [H₂O₂] = 100 mg.L⁻¹; pH = 3,0; T = 25°C e 150 rpm

Observa-se pela Figura 56 que ao longo do tempo, a concentração de ferro total no sistema tende a aumentar, devido ao pH ácido do meio propiciar a lixiviação do ferro elementar em ferro ionizado, contribuindo para uma maior concentração desta espécie na solução. Ainda pode-se dizer que para as concentrações de 75 e 100 mg.L⁻¹ de corante, as concentrações são praticamente as mesmas no sistema, ao longo do tempo. Para a concentração de 200 mg.L⁻¹, acredita-se que o ferro não conseguiu lixiviar na mesma proporção das demais, apresentando uma degradação da cor do corante mais lenta, conforme pode ser visualizado pela Figura 47, justificando assim, a escolha pela concentração do corante em 100 mg.L⁻¹, para os ensaios realizados, pois a eficiência máxima de remoção de cor foi maior e a degradação foi mais rápida nessa concentração.

A Figura 57 ilustra o comportamento da concentração de ferro total quando se compara a utilização do peróxido de hidrogênio, na concentração de 100 mg.L⁻¹, e no pH do sistema ao longo do tempo, para uma concentração de corante de 100 mg.L⁻¹ e agitação de 150 rpm.

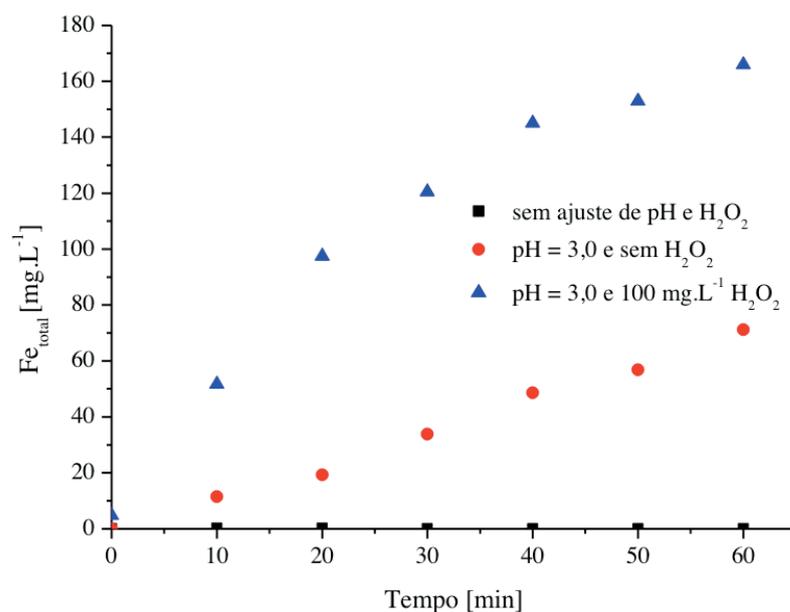


Figura 57 - Perfil da concentração do ferro total ao longo do tempo para diferentes condições experimentais ensaiadas

Condição: Fe = 200 mg.L⁻¹; [H₂O₂] = 100 mg.L⁻¹; T = 25°C e 150 rpm

Nitidamente é possível constatar, que através da Figura 57, que ao não se ajustar o pH do sistema e na ausência de peróxido de hidrogênio, as nanopartículas de FVZ não reagiram no sistema, permanecendo na forma metálica, enquanto, que quando se ajustou o valor de pH para 3,0, as nanopartículas de FVZ se lixiviaram no sistema liberando os elétrons em solução que permitiram reduzir a intensidade de cor de forma lenta. Tal fato se deve à zona de predominância das espécies iônicas do ferro, já mencionadas. Todavia, quando se adicionou peróxido de hidrogênio no sistema, a quantidade de ferro total aumentou mais ainda, devido à geração de radicais hidroxila no sistema, que promoveram a degradação da cor do corante e conseqüentemente, promoveram uma maior oxidação das nanopartículas de FVZ. Ao longo do tempo, a cinética do ferro tende a diminuir lentamente, pois todo o peróxido de hidrogênio é consumido nos instantes iniciais do ensaio promovendo uma maior degradação da cor do corante nos instantes iniciais, enquanto que depois ela se torna mais lenta.

Sendo assim, a condição ótima ensaiada até o presente momento foi de 200 mg.L⁻¹ de FVZ, pH igual a 3,0, concentrações de corante e peróxido de hidrogênio iguais a 100 mg.L⁻¹, com sistema sob agitação de 150 rpm.

Ensaio de degradação do corante utilizando nanopartícula de FVZ suportada em SBA-15

Como este material sintetizado foi produzido em escala pequena, foi realizado um único ensaio que pudesse repetir a condição otimizada obtida no item anterior, e avaliar os parâmetros já citados.

A pequena quantidade obtida do material se deve à sua enorme complexidade de sintetização, obtida durante a realização desse estudo.

Sendo assim, foi realizado um teste com uma massa de 10,7 mg de nanopartículas de FVZ suportado em SBA-15, na temperatura de 25 °C, e comparou-se a degradação do corante com ensaios que utilizaram somente as nanopartículas de FVZ sem suporte, mas na mesma quantidade mássica. A constatação da degradação realizada pode ser nitidamente visualizada através da Figura 58.

É notório de se observar pela Figura 58 que a degradação do corante ocorre, tanto na presença das nanopartículas de FVZ suportadas em SBA-15 e na ausência das nanopartículas de SBA-15 que foram utilizadas para material suporte.

A menor degradação do corante observada no ensaio conduzido com as nanopartículas de FVZ suportadas em SBA-15 se deu pela presença da sílica, que no início do experimento fez com que o pH aumentasse significativamente, nos 10 minutos iniciais inativando a oxidação das nanopartículas de ferro e, conseqüentemente, a não geração de radicais hidroxila o que permitiu a degradação do corante no pH ótimo para ocorrência da reação de Fenton clássica. Após a correção do pH para valor igual a 3,0, a degradação começou a ocorrer de forma satisfatória até os 120 minutos de ensaio, não sendo observada a presença de lodo no sistema, conforme pode ser claramente comprovado pela Figura 59.

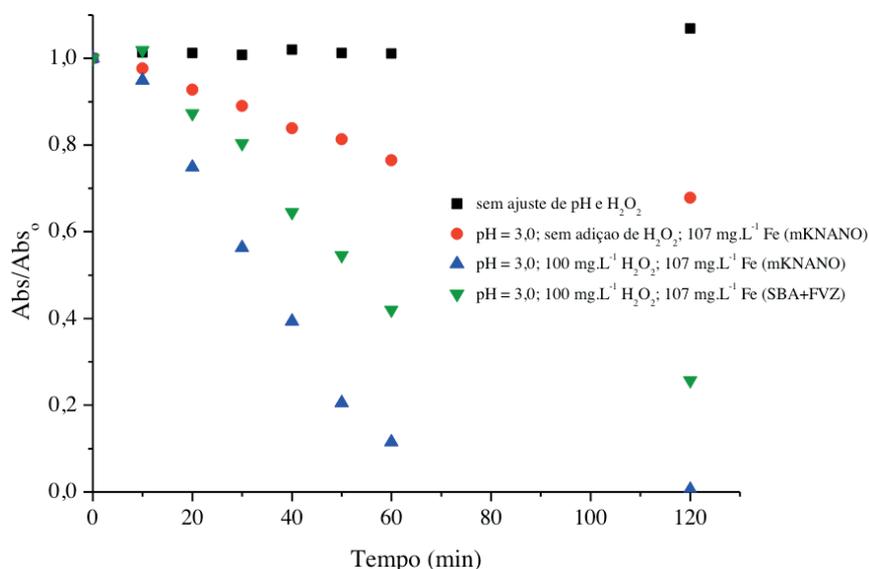


Figura 58 - Perfil de degradação da cor do corante em função do tempo para diferentes condições experimentadas

Condição: Fe = 107 mg.L⁻¹; [corante] = 100 mg.L⁻¹; T = 25°C e 150 rpm

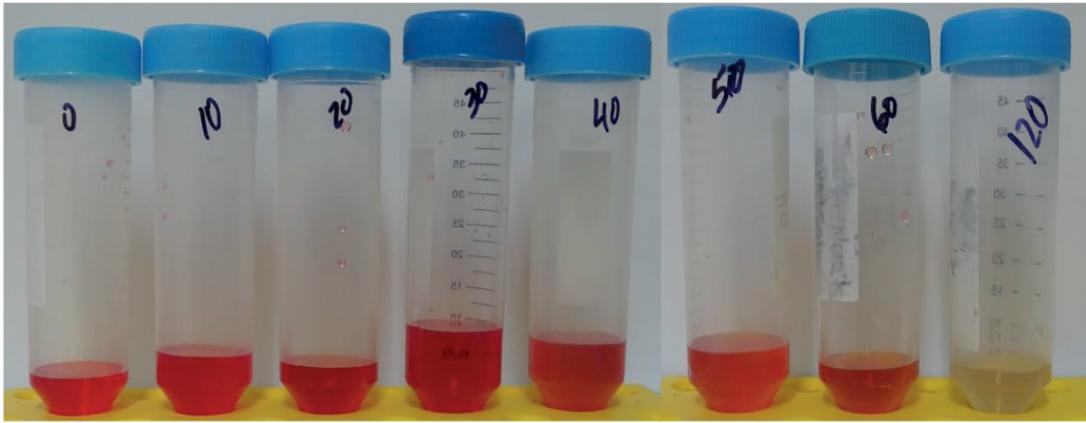


Figura 59 - Amostras retiradas após o ensaio realizado com nFVZ + SBA-15

Condição: nFVZ+SBA-15 = 1,136 g.L⁻¹; [H₂O₂] = 100 mg.L⁻¹; [corante] = 100 mg.L⁻¹; pH = 3,0; T = 25°C e 150 rpm

O comportamento do pH e da concentração do peróxido residual em função do tempo, conforme citado no parágrafo anterior, pode ser notado na Figura 60, na qual é observado que no ensaio realizado com as nanopartículas de FVZ suportado em SBA-15 a sílica, por ter uma predominância maior em meio alcalino, em solução aquosa, fez com que o pH do sistema fosse elevado para valores acima de 8, impedindo que o ferro fosse lixiviado e oxidado no sistema, não permitindo que a reação de Fenton ocorresse nos instantes iniciais do processo.

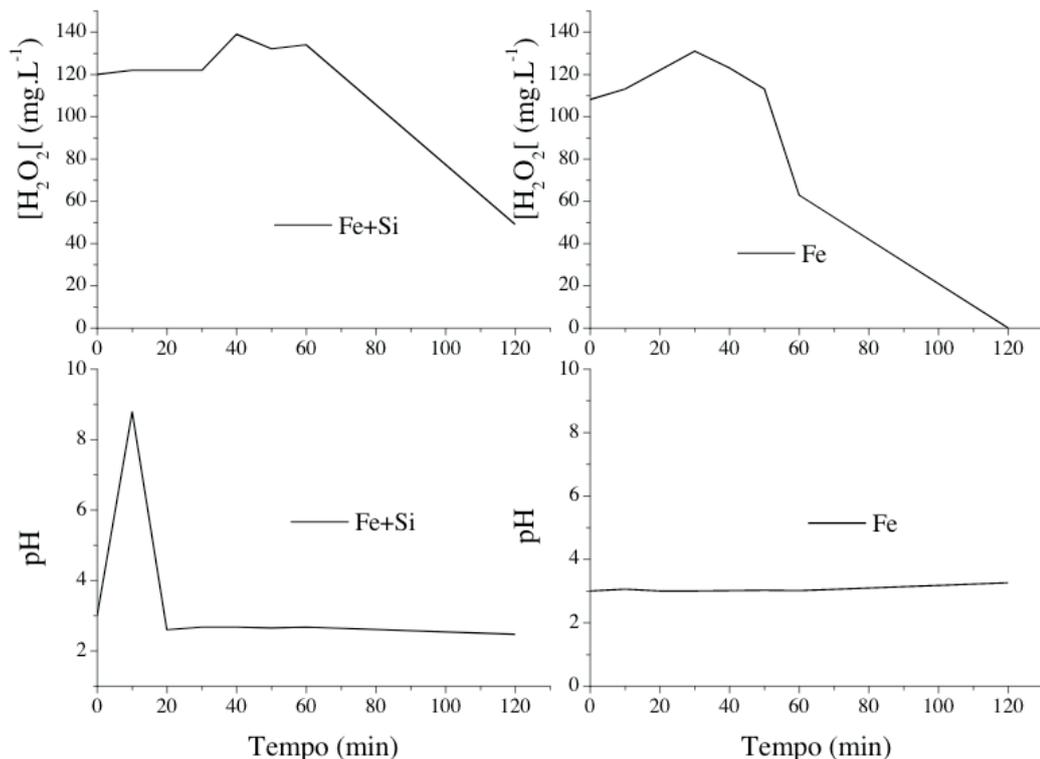


Figura 60 - Perfil de pH e da concentração de peróxido residual ao longo do tempo para a amostra de nFVZ+SBA-15

Condição: nFVZ+SBA-15 = 1,136 g.L⁻¹; [H₂O₂] = 100 mg.L⁻¹; [corante] = 100 mg.L⁻¹; pH = 3,0; T = 25°C e 150 rpm

Ainda analisando a Figura 58, constata-se que a degradação do corante se deu de forma mais intensa na ausência das nanopartículas de sílica, chegando a uma eficiência de remoção de 99,43%, quando comparada com a presença da sílica, cuja eficiência de remoção foi 74,3%, ambas para 120 minutos de reação, conforme pode ser observado na Figura 61.

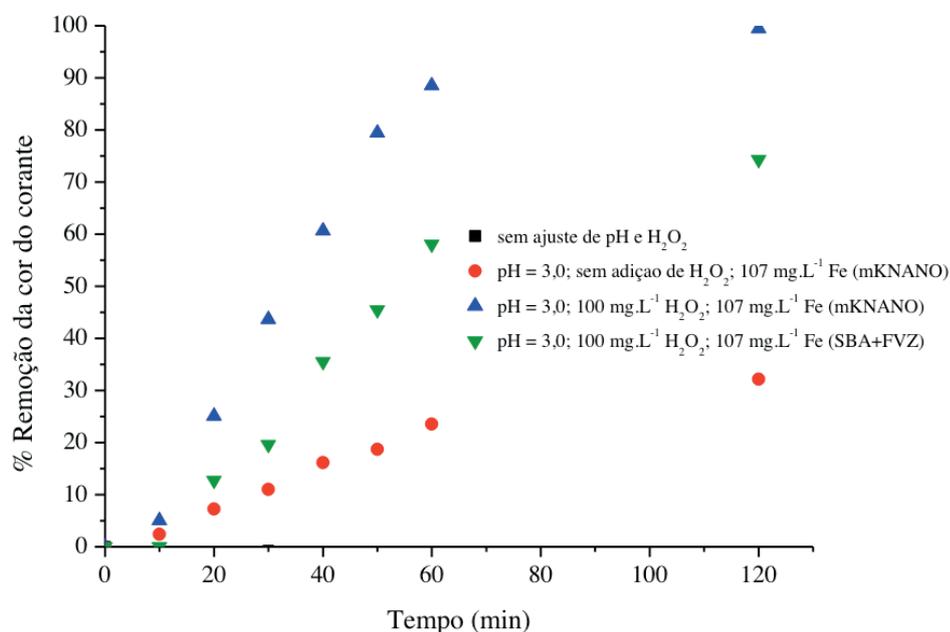


Figura 61 - Eficiência de remoção de cor do corante em função do tempo em diferentes condições e materiais

Condição: Fe = 107 mg.L⁻¹; [corante] = 100 mg.L⁻¹; T = 25°C e 150 rpm

Todavia a concentração de ferro total observada, através da Figura 62, ao final do experimento para os ensaios conduzidos sem as nanopartículas de sílica SBA-15, foram 8 vezes maiores para esse teste, enquanto que ao realizar o mesmo experimento, utilizando as nanopartículas de ferro suportado em sílica SBA-15, a massa de ferro total ao final do experimento foi quantificada em 5 mg.L⁻¹.

Sendo assim, o ensaio conduzido com as nanopartículas de ferro de valência zero suportados em nanopartículas de sílica SBA-15 se mostrou ser satisfatório para a degradação do corante utilizado, com uma boa eficiência de remoção de cor, concentração final de ferro abaixo do máximo permitido pela legislação, um baixo custo de ferro, e sem a geração do lodo, que é obtido através do Fenton convencional.

Além do mais, a dificuldade encontrada na sintetização do material suporte não permitiu a realização de ensaios mais complexos, nos quais seria possível levantar parâmetros cinéticos do material.

Foi observado que durante o ensaio com o material sintetizado, que a reação ocorre em uma única fase, do processo Fenton, pois o ferro ao se oxidar foi lixiviado em solução. E durante a sua oxidação, a transferência de elétrons dos íons de ferro em solução permitiu

a geração dos radicais hidroxila capazes de quebrar a cadeia do corante.

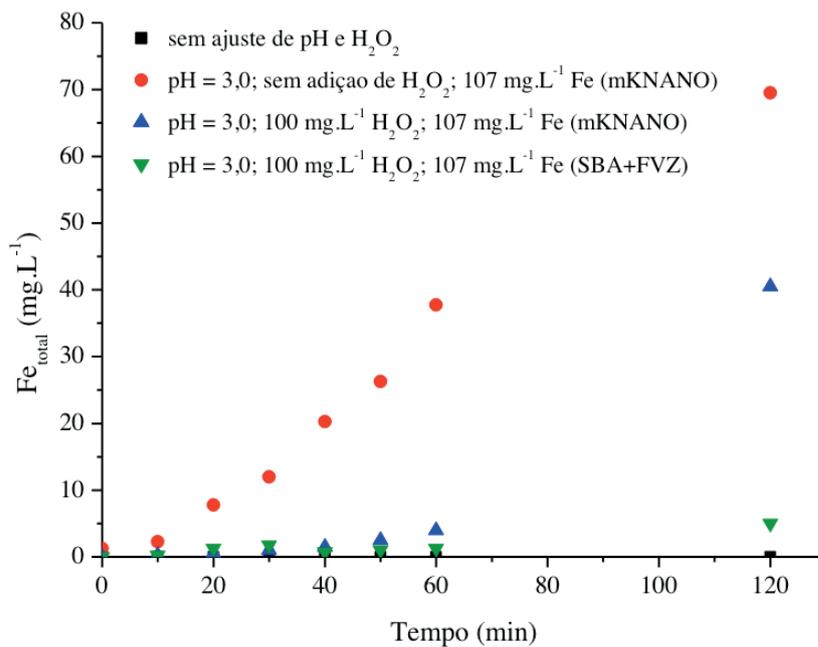


Figura 62 - Perfil da concentração de ferro total em função do tempo em diferentes condições e materiais

Condição: Fe = 107 mg.L⁻¹; [corante] = 100 mg.L⁻¹; T = 25°C e 150 rpm

As nanopartículas de ferro de valência zero foram satisfatoriamente sintetizadas pela metodologia do borohidreto, observando os cuidados para não oxidação das partículas após prontas, não sendo necessário o armazenamento do produto, sob refrigeração.

Os ensaios de caracterização confirmaram que as nanopartículas de ferro de valência zero suportadas ou não em sílica, se apresentaram na escala manométrica.

A remoção da cor do corante quando foram utilizadas somente as nanopartículas de ferro sintéticas permitiu determinar as condições otimizadas de descoloração, que foram em valor de pH igual a 3,0, temperatura de 25 °C, 200 mg.L⁻¹ de FVZ, para uma concentração de 20 mg.L⁻¹ de corante. Através dessas condições mencionadas foram determinadas as constantes cinéticas para diferentes temperaturas e a energia de ativação do processo, cujo valor foi de 25,8 kJ.mol⁻¹, sugerindo ao processo um controle predominantemente difusional.

Os experimentos com as nanopartículas de FVZ comerciais em valor de pH igual a 2,0, não justificaram a escolha por um sistema mais ácido, quando comparada com o pH igual a 3,0. Tal fato foi constatado pelas eficiências de degradação de ambos, que foram muito próximas, não sendo favorável então a utilização de um sistema mais ácido.

Na utilização das nanopartículas de FVZ na presença de peróxido de hidrogênio, não foi possível utilizar a dosagem de 20 mg.L⁻¹ de H₂O₂, pela cinética reacional ser bastante rápida, sendo então utilizada a concentração de 100 mg.L⁻¹, na qual foi possível observar a degradação, assim como o perfil do consumo de peróxido, ao longo do tempo de forma mais viável.

Durante os ensaios comparando a utilização ou não do material suportado em sílica, foi possível observar que no material suportado em nanopartículas de sílica SBA-15, a concentração de ferro total, após o ensaio, foi 8 vezes menor, quando se utilizou somente as nanopartículas de FVZ. Esta menor concentração de ferro, torna o processo favorável, futuramente, em escala industrial para aplicação em Processos Oxidativos Avançados.

A reação de Fenton homogênea com nanopartículas de FVZ na dosagem de 107 mg.L⁻¹ de ferro, em pH igual a 3,0, com concentração de 100 mg.L⁻¹ de H₂O₂, permitiu obter eficiência de degradação da ordem de 99,4%, em 120 minutos, com uma concentração final de ferro total de 40,5 mg.L⁻¹, tornando então necessário a remoção dessa concentração de ferro do sistema.

A reação de Fenton realizada com as nanopartículas de FVZ suportadas em SBA-15 promoveram uma degradação do corante de 74,3 %, em 120 minutos, com uma geração de 5,0 mg.L⁻¹ de ferro total no sistema, mostrando-se satisfatória a degradação.

Entender melhor o mecanismo de síntese das nanopartículas de ferro suportadas em sílica SBA-15, a fim de que seja possível produzir quantidades em maior escala;

Realizar de ensaios em coluna, para permitir acompanhar melhor o perfil do material suportado, assim como a determinação de parâmetros cinéticos;

Tentar observar a possibilidade de realização de ensaios de degradação para sistema de maior volume, e capacidade de atendimento, e efluentes que apresentem coloração;

Promover os ensaios de degradação com o material utilizando corantes de outra coloração, preferencialmente sem ser vermelha;

Estudar a caracterização do material sintetizado de sílica com ferro elementar, após o ensaio de degradação do corante, a fim de entender melhor o que ocorre com o material, durante o experimento;

Tentar estabelecer uma outra relação entre as concentrações dos reagentes utilizados, durante os ensaios de degradação do corante, que permitam uma maior eficiência de degradação de corantes, com menor consumo de reagentes, concentração de ferro total no sistema, e a possível geração de lodo, ao término da reação de Fenton;

Monitorar a concentração de peróxido de hidrogênio que pode ser gerada, quando for utilizar, somente as nanopartículas de FVZ, durante os ensaios de degradação de corante, por diferentes metodologias disponíveis na literatura;

Avaliar a degradação real do corante, acompanhando os parâmetros de carbono orgânico total e demanda química de oxigênio;

- AGUIAR, A.; FERRAZ, A., CONTRERAS, D., RODRÍGUEZ, J., Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro, *Química Nova*, vol. 30, n. 3, pp. 623-628, 2007.
- ALEKSIĆ, M., KUŠIĆ, H., KOPRIVANAC, N., LESZCZYNSKA, D., LONČARIĆ BOŽIĆ, A., Heterogeneous Fenton Type Processes for the Degradation of organic dye pollutant in water — The application of zeolite assisted AOPs, *Desalination*, vol. 257, pp. 22-29, 2010.
- ALMEIDA, J. R., *Gestão Ambiental para o Desenvolvimento Sustentável*, 2ª ed., ed. Thex, 2009.
- AMORIM, C. C., LEÃO, M. M. D., MOREIRA, R. F. P. M., Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, vol. 14, nº 4, pp. 543-550, 2009.
- ANEGGI, E., CABBAI, V., TROVARELLI, A., GOI, D., Potential of Ceria-Based Catalysts for the Oxidation of Landfill Leachate by Heterogeneous Fenton Process, *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1-8, 2012.
- ARAÚJO, F. V. F., Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe_2O_3) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo – Rio de Janeiro: Escola de Química/ UFRJ, 2008. Tese de doutorado.
- ARRUDA, T. L., Uso de processos oxidativos avançados e ferro elementar na remediação de água subterrânea contendo compostos organoclorados, IQ-UNICAMP, Dissertação de Mestrado, Campinas, SP, 2005.
- ATKINS, P. W., *Físico-Química*, vol.1, 6ª edição, ed. LTC, Rio de Janeiro, 1999.
- BACADIT, J., STÖTZNER, J., CHAMARRO, E., ESPLUGAS, S., Effect of Salinity on the Photo-Fenton Process, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 7615 – 7619, 2007.
- BACH, A., ZACH-MAOR, AD., SEMIAT, R., Characterization of iron oxide nanocatalyst in mineralization processes, *Desalination*, vol. 262, pp. 15–20, 2010.
- BAE, S., KIM, D., LEE, W., Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 134-135, p. 93-102, 2013.
- BALMER, M. E., SULTZBERGER, B., Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate system: effects of pH and oxalate, *Environmental Science Technology*, vol. 33, nº 14, pp. 2418-2433, 1999.
- BENITEZ, F.J., ACERO, J.L., REAL, F.J., RUBIO, F.J., LEAL, A.I., The role of hydroxyl radicals for the decomposition of *p*-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Water Research*, vol. 35, nº 5, pp. 1338-1343, 2001.
- BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GOB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN, L.; STRAUB, M.; WORNER, M.; BRAUN, A. M., New evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, pp. 5542-5550, 1998.
- BRITO, J. M., RANGEL, M. C., Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes

industriais, Química Nova, vol. 31, n° 1, pp. 114-122, 2008.

BRITO, N. N. B., SILVA, V. B. M., Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental, REEC, vol. 1, n° 3, pp. 36-47, UFG, Goiânia, GO, 2012.

CATRINESCU, C., TEODOSIU, C., MACOVEANU, M., MIEHE-BRENDLÉ, J., LE DRED, R. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite, Water Research, vol. 37, pp. 1154-1160, 2003.

CAVALOTTI, L. F. R., Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de resíduos na indústria de explosivos por processos avançados envolvendo ferro metálico, PPGQ-UFPR, Dissertação de Mestrado, UFPR, 2008.

CERNA, C. E. L., Degradação da amônia em efluentes com ácido de caro, DEMa / PUC-Rio, Dissertação de mestrado, 102 fls., PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2008.

CHI, C., Synthesis and applications of nanosized iron particles, United States Patent Application Publication, US 2007/0022839 A1, 2007.

CHO, M., AHN, S., The influence of activated carbon support on nitrate reduction by Fe⁰ nanoparticles, Korean Journal of Chemical Engineer, pp.1–6, 2011. (DOI: 10.1007/s11814-011-0292-1).

CHOE, S., LILJESTRAND, H. M., KHIM, J., Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes, Applied Geochemistry, vol. 19, pp. 335-342, 2004.

CHOI, HEE-CHUL, GIASUDDIN, A. B. M., KANEL, S. R., Method of synthesizing air-stable zero-valent iron nanoparticles at room temperature and applications, United States Patent Application Publication, US 2008/0091054 A1, 2008.

COLOUR INDEX. International Society Dyers and Colorists and American of Textile Chemists and Colorists – CD Room.

COSTA, R. C. C., MOURA, F. C. C., OLIVEIRA, P. E. F., MAGALHÃES, F., ARDISSON, J. D., LAGO, R. M., Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI), Chemosphere, vol. 78, n° 9, pp.1116–1120, 2010.

CUPPARI, L., Guia de nutrição: nutrição clínica no adulto, 2ª edição revisada ed. Manole, Barueri, SP, 2005).

DE LAAT, J., GALLARD, H., Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling, Environmental Science Technology, vol. 33, pp. 2726-2732, 1999.

DENG, Y., ENGLEHARDT, J. D., Treatment of landfill leachate by the Fenton process, Water Research, vol. 40, n° 20, pp. 3683-3694, 2006.

DHAKSHINAMOORTHY, A., NAVALON, S., ALVARO, M., GARCIA, H., Metal Nanoparticles as Heterogeneous Fenton Catalysts, ChemSusChem, vol. 5, n° 1, pp. 46–64, 2012 (DOI: 10.1002/cssc.201100517).

DIYA'UDDEEN BASHEER HASAN, ABDUL AZIZ, A.R., WAN MOHD ASHRI WAN DAUD, Oxidative mineralization of petroleum refinery effluent using Fenton-like process, Chemical Engineering Research and Design, vol. 90, pp. 298-307, 2012.

ECKENFELDER, W. W., BOWERS, A. R., ROTH, J. A., Chemical Oxidation – Technologies for the Nineties, Technomic Publishing Company, Pennsylvania, EUA, 1992.

ECKENFELDER, W. W., Industrial Water Pollution Control, 3ª ed., ed. McGraw Hill, 2000.

- ELLIOT, D.W. e ZHANG, W.X., Field assessment of nanoscale Bimetallic particles for groundwater treatment, *Environmental Science Technology*, vol.35, pp. 4922-4926, 2001.
- FARD, M. A., TORABIAN, A., BIDHENDI, G. R. N., AMINZADEH, B., Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Petroleum Aromatic Hydrocarbons Using Nanoscale Zero-Valent Iron, *J. Environ. Eng.*, vol. 139, n. 7, pp. 966-974, 2013.
- FENTON, H. J. H., Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of Chemical Society, Transactions*, vol. 65, pp. 899–911, 1894.
- FLORES, R. G., Aplicação de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume, PPGEC-UFSM, Dissertação de mestrado, 76 fls., UFSM, Santa Maria, RS, 2008.
- GARCÍA, M. F., MARTÍNEZ-ARIAS, A., HANSON, J. C., RODRIGUEZ, J. A., Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties, *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 4063-4104, 2004.
- GENTIL, V., Corrosão, 3ª edição, ed. LTC, Rio de Janeiro, 1996.
- GLAZE, W. H., KANG, J. W. & CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation, *Ozone: Science Engineering*, vol. 9, pp. 335-352, 1987.
- GOGATE, P. R., PANDIT, A. B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, vol. 8, pp. 501–551, 2004.
- GOLDSTEIN, S., MEYERSTEIN, D., Comments on the Mechanism of the “Fenton-Like” Reaction, *Accounts of Chemical Research*, vol. 32, n° 7, pp. 547-550, 1999.
- GUROL, M. D., SHU-SUNG, L., Continuous catalytic oxidation process, US Patent N° 5.755.977, 1998.
- HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z.; Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment; *Waste Management*, v. 31, pp. 361-377, 1993.
- HWANG, Y., KIM, D., SHIN, H., Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 105, pp. 144–150, 2011.
- IVANKOVIC, T., HRENOVIC, J., Surfactants in the Environment – Review, vol. 61, pp.95-110, 2010 (DOI: 10.2478/10004-1254-61-2010-1943).
- JIANG, C., PANG, S., OUYANG, F., MA, J., JIANG, J., A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 174, pp. 813–817, 2010.
- JOO, S., FEITZ, A. J., WAITE, T. D., Oxidative Degradation of the Carbothioate Herbicide, Molinate, Using Nanoscale Zero-Valent Iron, *Environ. Sci. Technol.*, v. 38, p. 2242-2247, 2004.
- KANG, Y.W., HWANG, K.-Y., Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water Research*, vol. 34, n° 10, pp. 2786-2790, 2000.
- KARLSSON, M. N. A., DEPPERT, K., WACASER, B. A., KARLSSON, L. S., MALM, J. –O., Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl, *Applied Physical A*, vol. 80, pp. 1579–1583, 2005.
- KASIRI, M. B., ALEBOYEH, H., ALEBOYEH, A., Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Applied Catalysis B*, vol. 84 pp. 9–15, 2008.
- KEENAN, C. R., SEDLAK, D. L., Factors Affecting the Yield of Oxidants from the Reaction of

KIM, B. H., PARK, C., KIM, Y., JUNG, D., CHO, H., PARK, S. H., RA, D., LEE, D., JUNG, S., Characterization of zero valent iron prepared from by-product of pickling line and its decomposition reaction activity, Korean Journal of Chemical Engineer, vol. 26, pp. 1795-1799, 2009.

KIWI, J., LOPEZ, A., NADTOCHENKO, V., Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻), Environmental Science Technology, vol. 34, n° 11, pp. 2162-2168, 2000.

KOSMULSKI, M., Positive Electrokinetic Charge of Silica in the Presence of Chlorides. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 208, pp. 543–545, 1998.

KREMER, M. L., Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate, Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 1, pp. 3595-3605, 1999.

KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., LONCARIC BOZIC, A., Degradation of organic pollutants by zeolite assisted AOPs in aqueous phase: heterogeneous Fenton type processes, 13th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil, Sep 24–27, 2007, Niagara Falls, NY, USA, 2007

KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., SELANEC, I., Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance, Chemosphere, vol. 65, pp. 65–73, 2006.

KWON, B.G., LEE, D.S., KANG, N., YOON, J., 1999. Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. Water Research, vol. 33, n° 9, pp. 2110-2118, 1999.

LEE, C., SEDLAK, D. L., Enhanced Formation of Oxidants from Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles in the Presence of Oxygen, Environ. Sci. Technol., vol. 42, p. 8528–8533, 2008.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochem. Proc. for Water Treat. Chem. Rev., n. 93, p. 671-698, 1993.

LEME, E. J. A., Manual prático de tratamento de águas residuárias, EdUFSCar, 2008.

LIN, S. H., LO, C.C., Fenton process for treatment of desizing wastewater, Water Research, vol. 31, n° 8, pp. 2050-2056, 1997.

LIN, S.H., LIN, C.M., LEU, H.G., Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation, Water Research, vol. 33, n° 7, pp. 1735-1741, 1999.

LIN, S.H., PENG, C.F., Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent, Journal of Environmental Science Health A, vol. 30, n° 89, 1995.

LIN, Y., TSENG, H., MING-YEN WEY, M., LIN, M., Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media, Science of the Total Environment, vol. 408, pp. 2260–2267, 2010.

LIU, Y., XU, J., HE, L., CAO, Y., HE, H., ZHAO, D., ZHUANG, J., FAN, K., Facile Synthesis of Fe-Loaded Mesoporous Silica by a Combined Detemplation-Incorporation Process through Fenton's Chemistry, Journal of Physical Chemistry C, vol. 112, n° 42, pp. 16.575–16.583, 2008.

LU, M., Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite, Chemosphere, vol. 40, pp. 125-130, 2000.

LUO, W., ZHU, L., WANG, N., TANG, H., CAO, M., SHE, Y., Efficient Removal of Organic Pollutants with Magnetic Nanoscaled BiFeO₃ as a Reusable Heterogeneous Fenton-Like Catalyst, Environmental Science Technology, vol. 44, n° 5, pp. 1786–1791, 2010.

M. KOKUNESOSKI, M. , GULICOVSKI, J., MATOVIC, B., LOGAR, M., MILONJIC, S. K., BABIC, B., Synthesis and surface characterization of ordered mesoporous silica SBA-15, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, pp. 1248–1252, 2010.

MAHAN, L. K., STUMP, S. E., Krause, alimentos, nutrição e dietoterapia, 12ª edição, 2ª triagem, ed. Elsevier, Rio de Janeiro, 2010)

MARTÍNEZ, F., CALLEJA, G., MELERO, J. A., MOLINA, R., Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 60, pp.181–190, 2005.

MARTINEZ, F., HAN, Y., STUCKY, G., SOTELO, J. L., OVEJERO, G., MELERO, J. A., Synthesis and characterization of iron-containing SBA-15 mesoporous silica, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 142, pp. 1109-1116, 2002.

MARTINS, L. M., Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso, PRODEMA/UFPI/TROPEN, Dissertação de mestrado, 109 fls., UFPI, Teresina, PI, 2011.

MATHESON, L. J., TRATNYEK, P. G., Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal, *Environmental Science & Technology*, vol. 28, p.2045-2053, 1994.

MATOS, J. R., MERCURI, L. P., KRUK, M., JARONIEC, M., Toward the Synthesis of Extra-Large-Pore MCM-41 Analogues, *Chemical Materials*, vol. 13, pp. 1726-1731, 2001.

MATTOS, I. L., SHIRAIISHI, K. A., BRAZ, A. D., FERNANDES, J. R., Peróxido de Hidrogênio: Importância e determinação, *Química Nova*, vol. 26, n. 3, pp. 373-380, 2003.

METCALF & EDDY, *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 4ª ed., ed. Mc Graw Hill, 2004.

MKNANO, M K Impex Corp, Division MKnano, Ontário, Canadá. Disponível em: <<http://mknano.com/Nanoparticles/Elements/Iron-Nanopowder/ZeroValentIronNanopowder-25nm.asp>>, acessado em 12 de fevereiro de 2016.

MMA, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005, com os padrões de lançamento complementados e alterados pela Resolução CONAMA 430 de 13 de maio de 2011.

MOON, B., PARK, Y., PARK, K. Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron, *Desalination*, vol. 268, pp. 249–252, 2011.

MUNTER, R., Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects, *Proceedings Estonian Academy Sciences Chemistry*, vol. 50, n° 2, pp. 59–80, 2001.

Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, p. 1262–1267, 2008.

NESHEIWAT, F.K., SWANSON, A.G., Clean contaminated sites using Fenton's reagent, *Chemical Engineer Progress*, vol. 96, n°. 4, p. 61, 2000.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. v. B98, p.33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A., VILLA, R. D., Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-fenton, *Química Nova*, vol. 30, n° 2, pp. 400-408, 2007.

NURMI, J., TRATNYEK, P., SARATHY, V., BAER, D. R., AMONETTE, J. E., PECHER, K., WANG, C., LINEHAN, J. C., MATSON, D. W., PENN, R. L., DRIESSEN, M. D., Characterization and Properties of Metallic

Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics, *Environmental Science. Technology*, vol. 39, pp.1221-1230, 2005.

OLIVEIRA, M. C., NOGUEIRA, R. F. P., GOMES NETO, J. A., JARDIM, W. F., ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de Injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton, *Química Nova*, vol. 24, n. 2, pp. 188-190, 2001.

PACHECO, J. R. Estudo das Potencialidades de Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Percolado de Aterro Sanitário. 81p., Mestrado em Química Analítica, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2004.

PARSONS, S. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2004.

PEAVY, H. S., ROWE, D. R., TCHOBANOGLOUS, G. *Environmental Engineering*, ed. McGraw Hill, p. 43, 1985.

PEREIRA, W.S., FREIRE, R.S. Ferro zero: Uma abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes, *Química Nova*, vol. 28, n° 1, pp. 130-136, 2005.

PIGNATELLO, J.J. Dark and photo-assisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science Technology*, vol. 26, n° 5, pp. 944-951, 1992.

PIGNATELLO, J.J., SUN, Y. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photo assisted Fenton Reaction. *Water Research*, v. 29, p. 1837-1944, 1995.

PIMENTEL, M.A.S.; Remoção de fenóis e cresóis pelo processo de eletro-fenton e aplicação em efluente da indústria aeronáutica – Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2003. Tese de doutorado.

QIU, X., FANG, Z., LIANG, B., GU, F., XU, Z., Degradation of decabromodiphenyl ether by nano zero-valent iron immobilized in mesoporous silica microspheres, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 193, pp.70– 81, 2011.

RASTOGI, R., KAUSHAL, R., TRIPATHI, S. K., SHARMA, A., KAUR, I., BHARADWAJ, L. M., Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 328, pp.421–428, 2008.

RIBEIRO FILHO, F. A., Carbocloração do pentóxido de vanádio e aspectos do seu comportamento químico - Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, 2005, Dissertação de mestrado.

RIVAS, F. J., BELTRAN, F. J., FRADES, J., BUZEDA, P., Oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent, *Water Research*, vol. 35, n° 2, pp. 387-396, 2001.

ROINE, A., "Outokumpu HSC-Chemistry 6.0, for Windows", Outokumpu Research Oy, Information Service, Helsinki, Finland, 2006.

SAAD, R., THIBOUTOT, S., AMPLEMAN, G., DASHAN, W., HAWARI, J., Degradation of trinitroglycerin (TNG) using zero-valent iron nanoparticles/nanosilica SBA-15 composite (ZVInS/SBA-15), *Chemosphere*, vol. 81, pp.853–858, 2010.

SASSANO, F. C. N.; Integração entre os Processos Foto Fenton e Lodo Ativado no Tratamento de Efluentes contendo Compostos Orgânicos Recalcitrantes; USP, São Paulo. USP, Dissertação de mestrado, 2008.

SCAL, M. L. W., Estudo de tecnologias para tratamento de efluentes de produção de papel reciclado de uma gráfica de pequeno porte localizada no município do Rio de Janeiro, EQ/UFRJ, Dissertação de mestrado, 117 fls., UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

SCARAMUZZI, K., OLIVEIRA, D. C. A., CARVALHO, L. V., TAMBOURGI, D. V., TENÓRIO, E. C. N., RIZZI, M., MUSSALEM, J., FANTINI, M. C. A., BOTOSSO, V. F., SANT'ANNA, O. A., Utilização da sílica nanoestruturada SBA-15 como adjuvante em imunizações com a vacina para hepatite B, *Revista Einstein*, vol. 9, n° 4, pp. 436-441, 2011.

SCHMAL, M., *Cinética e Reatores: Aplicação a Engenharia Química - teoria e exercícios*, 2ª edição, ed. Synergia, Rio de Janeiro, 2009.

SHIN, S., YOON, H., JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts, *Catalysis Communications*, vol. 10, pp. 178–182, 2008.

SIGMA ALDRICH, disponível em: www.sigmaaldrich.com, acessado em 29 de setembro de 2012.

SMWW, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Eds: L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, A. D. Eaton, E. W. Rice), American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, Washington, DC 2005.

SOEIRA, L. S., Estudo da degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero: avaliação de processos redutivos e oxidativos, IQ-UNICAMP, Dissertação de Mestrado, Campinas, SP, 2007.

SONG, Z., WANG, N., ZHU, L., HUANG, A., ZHAO, X., TANG, H., Efficient oxidative degradation of triclosan by using an enhanced Fenton-like process, *Chemical Engineering Journal*, vol. 198-199, pp. 379-387, 2012.

SOUZA, B. M., Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo, COPPE/UFRJ, Dissertação de Mestrado, 160 fls., UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

SOUZA, C. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio, *Química Nova*, vol. 28, n° 2, pp. 226-228, 2005.

SOUZA, M. G. O., Utilização de Nanopartículas de Ferro na Remediação de Águas Subterrâneas Contaminadas por Compostos Orgânicos, COPPE/UFRJ. Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

STASINAKIS, A. S., Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – a mini review. *Global NEST Journal*, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.

SUN, X; YU, H; Da ZHENG; WANG, X; LI, J; WANG, L., Incorporation of nanoscale zero-valent iron particles inside the channels of SBA-15 silica rods by a “two solvents” reduction technique, *Applied Surface Science*, vol. 279, pp. 1– 6, 2013.

SUN, Y., Li, X., CAO, J., ZHANG, W., WANG, H. P., Characterization of zero-valent iron nanoparticles, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 120, pp. 47–56, 2006.

SUN, Y., Li, X., ZHANG, W., WANG, H., A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, *Colloids and Surfaces A*, 308, pp. 60-66, 2007.

TAUCHERT, E., Degradação de espécies organocloradas por processos avançados envolvendo ferro metálico, PPGQ-UFPR, Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, PR, 2006.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F., *Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos*. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

TEKBAS, M., YAZMAT CENGİZ, H., BEKTAS, N., Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst, *Microporous Mesoporous Materials*, vol. 115, pp. 594–602, 2008.

USEPA, Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Process, EPA/625/R-98/004, United States Environmental Protection Agency, 1998.

UTSET, B., GARCIA, J., CASADO, J., DOMÈNECH, X., PERAL, J., Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions, *Chemosphere*, vol. 41, n° 8, pp. 1187-1192, 2000.

VALDÉS-SÓLIS, T., VALLE-VIGÓN, P., ÁLVAREZ, S., MARBÁN, G., FUERTES, A. B., Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting route as a highly active Fenton catalyst, *Catalysis Communications*, vol. 8, pp. 2037-2042, 2007.

VOGEL, T. M.; CRIDDLE, C. S.; McCARTY, P. L.; Transformations of halogenated aliphatic compounds, *Environmental Science Technology*, vol. 21, p. 722, 1987.

WALLING, C., Intermediates in the reaction of Fenton type reagents, *Accounts of Chemical Research*, vol. 31, pp. 155-157, 1998.

WANG, J., LIU, Q., Structural change and characterization in nitrogen-incorporated SBA15 oxynitride mesoporous materials via different thermal history, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 83, pp.225–232, 2005.

WANG, L., YANG, J., LI, Y., LV, J., ZOU, J., Removal of chlorpheniramine in a nanoscale zero-valent iron induced heterogeneous Fenton system: Influencing factors and degradation intermediates, *Chemical Engineering Journal*, vol. 284 pp. 1058–1067, 2016.

WANG, Q., LEMLEY, A. T., Kinetic model and optimization of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment, *Environmental Science Technology*, vol. 35, n° 22, pp. 4509-4514, 2001.

Web Elements, Abundance in Earth's crust: periodicity, Disponível em: http://www.webelements.com/periodicity/abundance_crust, acessado em 17 de janeiro de 2013.

XIA, L., GU Z., ZHANG, Z., ZHANG, J., HERMANOWICZ, S. W. Removal of chloramphenicol from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron particles, *Chemical Engineering Journal*, v. 257, p. 98–104, 2014.

XIANG, L., ROYER, S., ZHANG, H., TATIBOUËT, J., -M., BARRAULT, J., VALANGE, S., Properties of iron-based mesoporous silica for the CWPO of phenol: A comparison between impregnation and co-condensation routes, *Journal of Hazardous Materials*, vol.172, pp. 1175–1184, 2009.

XU, L., WHANG, J., A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, pp. 256–264, 2011.

ZHANG, G., WANG, S., YANG, F., Efficient Adsorption and Combined Heterogeneous/Homogeneous Fenton Oxidation of Amaranth Using Supported Nano-FeOOH As Cathodic Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 3623-3634, 2012.

ZHANG, H., CHOI, H.J., HUANG, C.P., Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 125, n° 1–3, pp. 166–174, 2005.

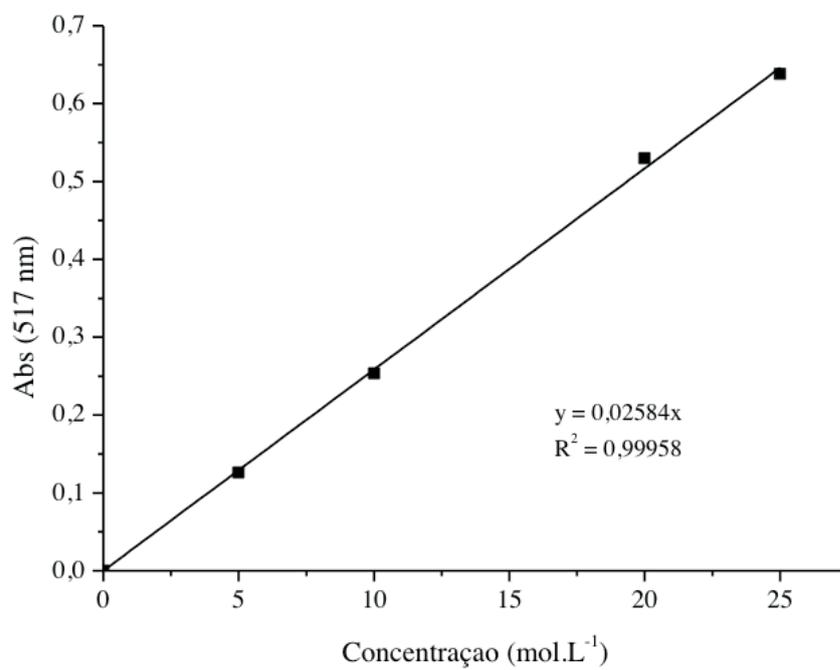
ZHANG, H., WANG, Y., TAO, G., CHAI, Y., QUE, G., Chemical Synthesis of Fe Nanocrystals via Hydrogenation of Ferric Acetylacetonate, *Materials for Renewable Energy & Environment (ICMREE)*, 2011 International Conference on , vol.2, pp.2066-2070, 20-22 May 2011.

ZHAO, D., HUO, Q., FENGI, J., CHMELKA, B. F., STUCKY, G. D., Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, pp. 6024-6036, 1998.

ZHAO, Y. X., DING, M. Y., CHEN, D. P., Adsorption properties of mesoporous silicas for organic pollutants in water, *Analytica Chimica Acta*, vol. 542, pp.193–198, 2005.

ZHOU, H., SHEN, Y., LV, P., WANG, J., LI, P., Degradation pathway and kinetics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromides oxidation in an ultrasonic nanoscale zero-valent iron/hydrogen peroxide system, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 284, pp.241–252, 2015.

CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE



SOBRE OS AUTORES

FELIPE SOMBRA DOS SANTOS - Engenheiro Químico formado pela PUC-Rio. É especialista em Engenharia Sanitária e Ambiental pela ENSP-FIOCRUZ. Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais na área de Engenharia de Processos e Meio Ambiente pela PUC-Rio. Doutor em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química da UFRJ. Atuou como docente em diversos cursos de Engenharia em Instituições de Ensino Superior Privado no Rio de Janeiro. Possui publicações voltadas para tratamento de efluentes e resíduos sólidos. É revisor de periódicos da área. Atualmente é Professor da Escola de Química da UFRJ, com linhas de pesquisas voltadas para Gestão e Tratamento de Resíduos Sólidos de diferentes procedências.

LIDIA YOKOYAMA - Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará (1981), mestrado em Engenharia Metalúrgica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1986) e doutorado em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1999). Atualmente é Professor Associado II do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Tem experiência na área de Tratamento de Águas e Efluentes com ênfase ao Reúso. Na área de águas, desenvolve pesquisas de monitoramento e manutenção da qualidade da água de corpos hídricos e o tratamento de água propriamente dito, visando a melhoria da qualidade tanto para consumo humano como industrial. Nestes, envolvem processos terciários convencionais e avançados visando a remoção de micropoluentes. No que se refere a área de efluentes, vem desenvolvendo pesquisas para a remoção de sólidos e substâncias dissolvidas por processos convencionais e avançados (Processo Oxidativo Avançado) de efluentes urbanos, sanitários e industriais. Os tratamentos dos efluentes sempre que possível, é dado ênfase a possibilidade de reúso. É membro do Núcleo Integrado de Reúso de Águas e Efluentes do Estado do Rio de Janeiro (NIRAE - RJ), núcleo este voltado para as práticas de reúso de água de qualquer natureza.

FABIANA VALÉRIA DA FONSECA - Engenheira Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (2000), mestrado (2003) e doutorado (2008) em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Atualmente é professora e vice-diretora da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e participa como docente permanente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Processos Químicos e Bioquímicos (EQ/UFRJ) e do Programa de Engenharia Ambiental (UFRJ). Atua como revisor dos periódicos *Environmental Technology*, *J. Harz. Materials*, *Chemical Engineering Journal*, *Water Science and Technology* e *Desalination and Water Treatment*. Os principais temas de pesquisa envolvem os Processos Oxidativos Avançados, tratamento e reúso de águas e efluentes industriais, remoção de micropoluentes em águas, processos físico-químicos e aplicação de nanopartículas no tratamento de águas.

 **Atena**
Editora

2 0 2 0