

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA

NATHÁLIA MARCELINO PEREIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS
COMPOSTOS DE RuO_2 , TiO_2 E FeO_x PARA SEREM UTILIZADOS COMO
CATALISADORES DA REAÇÃO DE FENTON**

Maceió - AL

Março de 2014

NATHÁLIA MARCELINO PEREIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS
COMPOSTOS DE RuO₂, TiO₂ E FeO_x PARA SEREM UTILIZADOS COMO
CATALISADORES DA REAÇÃO DE FENTON**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Maceió - AL

Março de 2014

**Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária Responsável: Maria Auxiliadora G. da Cunha

- P436p Pereira, Nathália Marcelino.
Preparação e caracterização de compósitos binários e ternários compostos de RuO₂, TiO₂ e FeO_x para serem utilizados como catalisadores da reação de Fenton / Nathália Marcelino Pereira. – 2014.
105 f. : il. tabs., gráfs.
- Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta .
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2014.
- Bibliografia: f. 97-105.
1. Compósitos de Ru. 2. Catalisadores. 3. Fenton heterogêneo. I. Título.

CDU: 66.097

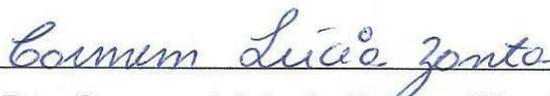
Nathália Marcelino Pereira

**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSITOS TERNÁRIOS
COMPOSTOS DE RuO₂, TiO₂ E FeO_x PARA SEREM UTILIZADOS COMO
CATALISADORES EM REAÇÕES DE FENTON”**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 28 de março de 2014.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
(PPGEQ/UFAL Orientadora– presidente)



Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva
(PPGEQ/ UFAL)



Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda
(UNIT - Aracaju – membro externo)

Aos meus pais, à minha irmã e ao meu amor e
amigo Juscyllan, por todo o amor, apoio e
compreensão nos momentos da minha ausência.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as coisas maravilhosas a mim proporcionadas, inclusive minha chegada até aqui.

Aos meus amados pais, Marluce e Ivan, pelo amor incondicional, pela compreensão nos momentos da minha ausência, pela confiança depositada em mim e por todo o incentivo.

A minha irmã, Laryssa, por todo o companheirismo, amor e apoio.

A você, Lan, meu amor, meu amigo e meu companheiro, obrigada por tudo.

A minha família, em especial ao meu avô e à minha tia Ivonete, e aos meus amigos por todo o apoio, carinho e estímulo.

Aos meus colegas de laboratório, por fazer essa etapa da minha vida mais colorida e pelos tantos dias compartilhados em meio a reagentes e reações. Um agradecimento especial ao Cantídio e à Carol pela realização das análises por MEV (e me desculpem a pequena exploração também, rsss!).

A minha orientadora, Carmem Zanta, pela oportunidade de integrar seu grupo de pesquisa, onde tive a oportunidade de amadurecer enquanto pesquisadora e compartilhar de muitos bons momentos. Quero agradecer também por todo o companheirismo e paciência durante esses dois anos. E que venham mais quatro anos pela frente, se Deus quiser!

Aos professores do curso de mestrado pelas lições ensinadas. E aos professores integrantes do LEAp, Nivaldo, Francine e Tonholo, pela pronta ajuda sempre!!

Ao Prof. Dr. Antônio Osimar e ao Prof. Dr. Giancarlo Banda pela aceitação do convite para avaliar minha dissertação.

A CAPES pelo suporte financeiro.

Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se
transforma.

(Antoine Lavoisier)

RESUMO

Os corantes sintéticos são um dos maiores poluentes de recursos hídricos, quando despejados de forma inadequada causam uma série de danos aos ecossistemas aquáticos e à saúde humana. Métodos alternativos para a degradação desse tipo de efluente, como os processos oxidativos avançados (POA's), vêm ganhando cada vez mais destaque. Estes são processos limpos, não seletivos e possuem alto poder de oxidação. Dentre os POA's, a reação de Fenton é o mais promissor. No entanto, há ainda uma grande limitação para sua aplicação industrial devido à pequena faixa de pH para a reação e à grande quantidade de lama $[\text{Fe}(\text{OH})_x]$ gerada ao final do processo. Para superar essas limitações, uma alternativa é o uso de catalisadores sólidos contendo ferro. O presente trabalho propôs desenvolver compósitos a base de RuO_2 , TiO_2 e FeO_x para serem utilizados como catalisadores da reação de Fenton. O corante amarelo sol foi o poluente modelo. Os catalisadores foram depositados em um suporte de titânio expandido mediante decomposição térmica. Foram sintetizados catalisadores com composições ternárias, contendo 10, 20, 40 e 60 % de ferro, e catalisadores com composições binárias, com 70% de ferro, onde foram desenvolvidos materiais contendo apenas Fe e Ru e materiais contendo apenas Fe e Ti. A eficiência e a estabilidade desses catalisadores foram avaliadas, e o modo como esses materiais são afetados quando alguns parâmetros durante o processo de síntese são alterados também foi investigado. A injeção de O_2 durante o procedimento de calcinação, o aumento da temperatura de calcinação e o aumento da massa do catalisador foram os parâmetros estudados. Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por energia dispersiva de raios X (EDX). As composições contendo 40, 60 e 70% de Fe foram eficientes na oxidação do grupamento cromóforo do corante, apresentando 80,13%, 90,03% e 75,41% (com Ru) e 60,39% (com Ti) de degradação, respectivamente. Já as composições catalíticas com baixas proporções de ferro, 10 e 20%, não tiveram bons resultados, sendo a remoção de cor de apenas 3,53% e 27,81% respectivamente. As análises por MEV apresentaram resultados bem similares para todas as composições, onde a superfície prioritária foi a de barro-rachado. Os dados obtidos por EDX indicam superfícies não uniformes quanto à composição para todos os catalisadores estudados. Para os parâmetros avaliados, nenhum contribuiu de forma significativa no aumento da eficiência e da estabilidade dos catalisadores. Algumas composições catalíticas se mostraram eficientes, mas apresentaram baixa estabilidade, promovendo a gradual desativação dos catalisadores.

Palavras-chave: Compósitos de Ru. Catalisadores. Fenton heterogêneo.

ABSTRACT

Synthetic dyes are one of the highest pollutants of water resources, when disposed improperly they can cause a lot of damage to the aquatic ecosystems and the human health. Alternative processes to the degradation of such effluents, as Advanced Oxidation Processes (AOPs), are gaining more prominence. They are non-selective, do not produce residues and have a high rate of oxidation. Among the AOPs, the Fenton reaction is the most promising. However, there is still a great limitation for industrial application due to the small range of pH when the reaction occurs, and the large amount of sludge $[\text{Fe}(\text{OH})_x]$ generated at the end of the process. To overcome these limitations, an alternative is the use of solid catalysts containing iron. This study proposes the development of composites based on RuO_2 , TiO_2 and FeO_x for use as catalysts in the Fenton reaction. The yellow sun dye was used as the pollutant model. The catalysts were deposited on a support of titanium by thermal decomposition. The catalysts were synthesized with ternary compositions (containing 10, 20, 40 and 60% of iron) and with binary compositions (containing 70% of iron), where materials were developed containing only Fe and Ru and containing only Fe and Ti. The efficiency and stability of these catalysts were evaluated, as well as the way how these materials are affected when there are changes during the synthesis process. The parameters analyzed were O_2 injection during the calcination, increasing the calcination temperature and catalyst mass. The catalysts have been characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). The compositions containing 40, 60 and 70% of Fe were efficient in the oxidation of the chromophore group of the dye, with degradation rate of 80.13%, 90.03% and 75.41% (with Ru) and 60.39% (with Ti), respectively. The compositions with low proportions of Fe (10 and 20%) did not have good results, the decolorization rate was 3.53% and 27.81% respectively. The MEV analysis showed similar results for all the compositions, with mud-cracked surface as predominant surface. The EDX analysis data indicates uneven surfaces on the composition for all the studied catalysts. Some catalysts compositions showed efficiency, but the low stability of these materials promotes its phasing out.

Keywords: Composites Ru. Catalysts. Heterogeneous Fenton.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Rio Dona Luiza, cidade de Atalanta – SC, no dia 13 de março de 2008 após lançamento de dejetos de uma tinturaria	23
Figura 2 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador semiconductor	40
Figura 3 - Estrutura molecular do azo corante Amarelo Sol	46
Figura 4 - Sistema utilizado para o processo Fenton Heterogêneo	50
Figura 5 - Fotografias dos catalisadores B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$) e D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) após os processos de calcinação à 400 °C sem injeção de O_2 e com injeção de O_2 no sistema.....	54
Figura 6 - Decaimento da concentração do corante AS em função do tempo de reação (120 min) para os catalisadores B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$) obtidos pelos processos de calcinação à 400 °C sem injeção de O_2 e com injeção de O_2 no sistema.	55
Figura 7 - Decaimento da concentração de AS em função do tempo de reação (120 min) para os catalisadores D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) obtidos pelos processos de calcinação à 400 °C sem injeção de O_2 e com injeção de O_2 no sistema.	56
Figura 8 - Imagens obtidas por MEV dos catalisadores B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$) e D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) calcinados à 400 °C sem injeção de O_2 e com injeção de O_2 no sistema	61
Figura 9 - Fotografias dos catalisadores A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$), B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$), C ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,4}$), D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$), E ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Fe}_{0,1}$) e F ($\text{Ti/Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) após o processo de calcinação à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema.....	66
Figura 10 - Decaimento da concentração de AS em função do tempo de reação (120 min) para os catalisadores A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$), B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$), C ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,4}$), D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$), E ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Fe}_{0,1}$) e F ($\text{Ti/Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinados à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema	67
Figura 11 - Eficiência da reação (%) em função da massa de ferro (mg) nos catalisadores ternários B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$), C ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,4}$), D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) e E ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Fe}_{0,1}$) calcinados à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema.....	71

Figura 12 - Eficiência da reação (%) em função da massa de ferro (mg) nos catalisadores ternários B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$), C ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,4}$), D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) e E ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Fe}_{0,1}$) calcinados à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema.....	72
Figura 13 - Imagens obtidas por MEV do catalisador A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 antes e após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.....	73
Figura 14 - Imagens obtidas por MEV do catalisador B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 antes e após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas	75
Figura 15 - Imagens obtidas por MEV do catalisador C ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,4}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 antes e após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas	76
Figura 16 - Imagens obtidas por MEV do catalisador D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 antes e após da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.....	78
Figura 17 - Imagens obtidas por MEV do catalisador E ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Fe}_{0,1}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 antes e após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas	79
Figura 18 - Imagens obtidas por MEV do catalisador F ($\text{Ti/Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 antes e após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.....	81
Figura 19 - Decaimento da concentração de AS em função do tempo de reação (120 min) para os catalisadores A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) obtidos pelos processos de calcinação à 400, 550 e 700 °C sem injeção de O_2 no sistema	84
Figura 20 - Imagens obtidas por MEV do catalisador A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.....	87
Figura 21 - Imagens obtidas por MEV do catalisador A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinado à 550 °C sem injeção de O_2 no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.....	88
Figura 22 - Imagens obtidas por MEV do catalisador A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinado à 700 °C sem injeção de O_2 no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.....	89
Figura 23 - Decaimento da concentração de AS em função do tempo de reação (120 min) para os catalisadores A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) com massas teóricas de 20,0 e 40,0 mg e calcinados à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema	91

Figura 24 - Imagens obtidas por MEV dos catalisadores A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) com massas teóricas de 20,0 e 40,0 mg calcinados à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema antes da realização das reações de Fenton..... 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Corantes permitidos no Brasil, Códigos (Brasil) e valores de IDA	25
Tabela 2 - Estrutura molecular de alguns corantes com suas respectivas classes	27
Tabela 3 - Potencial redox de alguns oxidantes	29
Tabela 4 - Principais sistemas de Processos Oxidativos Avançados	31
Tabela 5 - Composição dos catalisadores ternários e binários a base de RuO ₂ , TiO ₂ e FeO _x ..	48
Tabela 6 - Massas experimentais obtidas para os catalisadores B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}) e D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}) após os processos de calcinação à 400 °C sem injeção de O ₂ e com injeção de O ₂ no sistema.....	53
Tabela 7 - Eficiência (%) dos catalisadores B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}) e D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}) calcinados à 400 °C sem a injeção de O ₂ no sistema na degradação do cromóforo do corante AS	56
Tabela 8 - Eficiência (%) dos catalisadores B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}) e D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}) calcinados à 400 °C com a injeção de O ₂ no sistema na degradação do cromóforo do corante AS	57
Tabela 9 - Redução da massa dos catalisadores B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}) e D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}) calcinados à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas	57
Tabela 10 - Redução da massa dos catalisadores B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}) e D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}) calcinados à 400 °C com injeção de O ₂ no sistema após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas	58
Tabela 11 - Concentração de ferro em solução ao final de cada reação para os catalisadores B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}) e D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}) calcinados à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema	59

Tabela 12 - Concentração de ferro em solução ao final de cada reação para os catalisadores B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}) e D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}) calcinados à 400 °C com injeção de O ₂ no sistema	59
Tabela 13 - Dados obtidos por EDX do catalisadores B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema.....	62
Tabela 14 - Dados obtidos por EDX do catalisador B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}) calcinado à 400 °C com injeção de O ₂ no sistema	62
Tabela 15 - Dados obtidos por EDX do catalisadores D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema.....	63
Tabela 16 - Dados obtidos por EDX do catalisadores D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}) calcinado à 400 °C com injeção de O ₂ no sistema	63
Tabela 17 - Massas experimentais obtidas para os catalisadores A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}), B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}), C (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Fe _{0,4}), D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}), E (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,6} Fe _{0,1}) e F (Ti/Ti _{0,3} Fe _{0,7}) após o processo de calcinação à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema	65
Tabela 18 - Eficiência (%) dos catalisadores A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}), B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}), C (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Fe _{0,4}), D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}), E (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,6} Fe _{0,1}) e F (Ti/Ti _{0,3} Fe _{0,7}) calcinados à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema na degradação do cromóforo do corante AS	68
Tabela 19 - Redução da massa dos catalisadores A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}), B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}), C (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Fe _{0,4}), D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}), E (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,6} Fe _{0,1}) e F (Ti/Ti _{0,3} Fe _{0,7}) calcinados à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema após 3 reações de Fenton consecutivas.....	69
Tabela 20 - Concentração de ferro em solução ao final de cada reação para os catalisadores A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}), B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}), C (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Fe _{0,4}), D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}), E (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,6} Fe _{0,1}) e F (Ti/Ti _{0,3} Fe _{0,7}) calcinados à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema	69
Tabela 21 - Dados obtidos por EDX do catalisador A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas	74

Tabela 22 - Dados obtidos por EDX do catalisador A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas	74
Tabela 23 - Dados obtidos por EDX do catalisador B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas	75
Tabela 24 - Dados obtidos por EDX do catalisador B (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas	76
Tabela 25 - Dados obtidos por EDX do catalisador C (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Fe _{0,4}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas	77
Tabela 26 - Dados obtidos por EDX do catalisador C (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Fe _{0,4}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas	77
Tabela 27 - Dados obtidos por EDX do catalisador D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas	78
Tabela 28 - Dados obtidos por EDX do catalisador D (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas	79
Tabela 29 - Dados obtidos por EDX do catalisador E (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,6} Fe _{0,1}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas	80
Tabela 30 - Dados obtidos por EDX do catalisador E (Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,6} Fe _{0,1}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas	80
Tabela 31 - Dados obtidos por EDX do catalisador F (Ti/Ti _{0,3} Fe _{0,7}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas	81
Tabela 32 - Dados obtidos por EDX do catalisador F (Ti/Ti _{0,3} Fe _{0,7}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas	82
Tabela 33 - Massas experimentais obtidas para os catalisadores A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) após os processos de calcinação à 400, 550 e 700 °C sem injeção de O ₂ no sistema	83
Tabela 34 - Eficiência (%) dos catalisadores A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) calcinados à 400, 550 e 700 °C sem injeção de O ₂ no sistema na degradação do cromóforo do corante AS	85

Tabela 35 - Redução da massa (%) dos catalisadores A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) calcinados à 400, 550 e 700 °C sem injeção de O ₂ no sistema após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.....	85
Tabela 36 - Concentração de ferro em solução ao final de cada reação para os catalisadores A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) calcinados à 400, 550 e 700 °C sem injeção de O ₂ no sistema	86
Tabela 37 - Dados obtidos por EDX do catalisador A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas	87
Tabela 38 - Dados obtidos por EDX do catalisador A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) calcinado à 550 °C sem injeção de O ₂ no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas	88
Tabela 39 - Dados obtidos por EDX do catalisador A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) calcinado à 700 °C sem injeção de O ₂ no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas	89
Tabela 40 - Massas experimentais obtidas para os catalisadores A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) com massas teóricas de 20,0 e 40,0 mg após os processos de calcinação à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema	90
Tabela 41 - Eficiência (%) dos catalisadores A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) com massas teóricas de 20,0 e 40,0 mg calcinados à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema mg na degradação do cromóforo do corante AS	92
Tabela 42 - Massa (mg) e perda de massa (%) dos catalisadores A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) com massas teóricas de 20,0 e 40,0 mg calcinados à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas	92
Tabela 43 - Concentração de ferro em solução ao final de cada reação para os catalisadores A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) com massas teóricas de 20,0 e 40,0 mg calcinados à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema	93
Tabela 44 - Dados obtidos por EDX do catalisador A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) com massa teórica de 20,0 mg calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.....	94
Tabela 45 - Dados obtidos por EDX do catalisador A (Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}) com massa teórica de 40,0 mg calcinado à 400 °C sem injeção de O ₂ no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADE [®]	Anodo Dimensionalmente Estável
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AS	Amarelo Sol
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios X
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
ETAD	Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry
FAO	Organização para Alimentação e Agricultura
IDA	Ingestão Diária Aceitável
INS	International Numbering System
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
POAs	Processos Oxidativos Avançados
ppm	Partes por milhão
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta - Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

e_{BC}^-	Elétron na banda de condução
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
HO^\bullet	Radical hidroxila
HO_2^\bullet	Radical hidroperoxila
HO_2^-	Íon hidroperóxido
h_{BV}^+	Lacuna na banda de valência
$h\nu$	Fótons
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
2.1 Objetivo geral.....	21
2.2 Objetivos específicos.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 Corantes e a problemática ambiental	22
3.2 Corantes alimentícios	24
3.3 Classificação dos corantes.....	26
3.4 Métodos de tratamento de efluentes industriais	27
3.4.1 Processos oxidativos avançados (POA's).....	28
3.4.1.1 Sistemas homogêneos.....	32
3.4.1.1.1 Ozonização	32
3.4.1.1.2 O ₃ /UV e O ₃ /H ₂ O ₂ /UV.....	33
3.4.1.1.3 O ₃ /H ₂ O ₂ e O ₃ /HO ⁻	34
3.4.1.1.4 Ultrassom (US) e Feixe de Elétrons	34
3.4.1.1.5 H ₂ O ₂ /UV.....	35
3.4.1.1.6 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Reação de Fenton)	35
3.4.1.1.7 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV.....	37
3.4.1.2 Sistemas heterogêneos.....	38
3.4.1.2.1 TiO ₂ /UV	38
3.4.1.2.2 TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV.....	40
3.4.1.2.3 Eletro-Fenton.....	41
3.4.1.2.4 Fenton heterogêneo.....	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Reagentes.....	46
4.2 Procedimentos experimentais.....	47
4.2.1 Preparação dos catalisadores	47
4.2.1.1 Preparação dos suportes dos catalisadores	47

4.2.1.2	Preparação das soluções precursoras dos catalisadores.....	47
4.2.1.3	Síntese dos catalisadores	48
4.2.2	Curva analítica do corante	49
4.2.3	Processo Fenton heterogêneo	49
4.2.4	Análise de Ferro total	50
4.2.5	Caracterização físico-química do material catalítico.....	51
4.2.5.1	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
4.2.5.2	Análise por energia dispersiva de raios X (EDX)	51
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1	Análise da influência da injeção de O₂ no sistema durante o processo de decomposição térmica	52
5.2	Análise da composição catalítica	65
5.3	Análise da temperatura de calcinação	83
5.4	Análise da massa depositada	90
6.	CONCLUSÕES.....	96
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1. INTRODUÇÃO

A disposição adequada de resíduos urbanos e industriais é um dos maiores desafios da atualidade, os problemas causados pelo descarte inadequado deste tipo de material têm se tornado cada vez mais crítico. A indústria tem contribuído com este panorama devido à elevada carga orgânica associada aos seus efluentes (KUNZ et al., 2002). A situação requer urgência e há uma preocupação global nesse sentido, estando cada vez mais evidente a necessidade de minimizar a poluição dos recursos naturais.

Dentro desse contexto, os corantes sintéticos são destacados como um dos maiores contaminantes de recursos hídricos. Esse tipo de composto é caracterizado, além da carga orgânica inerente, pela forte coloração apresentada, sendo altamente detectáveis a olho nu. Em alguns casos são visíveis mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Esse tipo de efluente causa um grande problema ambiental, uma vez que a forte coloração restringe a passagem da radiação solar provocando uma diminuição da atividade fotossintética natural, causando alterações na biota aquática e a toxicidade aguda e crônica dos ecossistemas presentes em rios e lagos (DALLAGO et al., 2005). No tocante à saúde humana, os produtos de degradação de grande parte dos corantes nesses ambientes e no homem podem ser ainda mais nocivos que os próprios pigmentos (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Devido a toda essa problemática, os efluentes deste tipo necessitam ser tratados de modo adequado. Vários processos para o tratamento desses resíduos têm sido amplamente pesquisados. Os principais métodos de tratamento disponíveis podem ser divididos em biológicos, como é o caso da biodegradação, físicos, tendo a decantação, a filtração e a adsorção como exemplos, e químicos, onde se destacam a incineração, os tratamentos eletroquímicos e os Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os POAs são considerados os mais promissores na degradação de poluentes e são baseados na geração de espécies transientes, altamente oxidantes, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais apresentam alto potencial de oxidação, capazes de desencadear uma série de reações que levam muitas vezes à total degradação da matéria orgânica.

Os POAs apresentam uma série de vantagens em relação aos processos convencionais. Trata-se de processos limpos e não seletivos com alto poder oxidante, podendo degradar uma grande gama de compostos contidos no mesmo resíduo; não apresentam a limitação relacionada ao tratamento biológico, onde os microrganismos utilizados são passíveis de

sensibilidade às condições ambientais e às características do efluente; mineralizam a maioria dos contaminantes e são eficientes na degradação de compostos refratários a outros tratamentos.

Entre os POAs, as reações de Fenton são as mais promissoras devido ao seu alto poder de oxidação, elevada velocidade de reação, custo relativamente barato e à fácil operação e manutenção (WALLING, 1975), sendo altamente viável para o tratamento de efluentes.

O mecanismo da reação consiste em uma reação redox, na qual íons de Fe^{2+} são oxidados a Fe^{3+} e o H_2O_2 é reduzido a um íon hidroxila e um radical hidroxila. Esse processo de tratamento utiliza equipamentos simples e convencionais e opera nas condições de temperatura e pressão ambiente. O maior inconveniente são as diferentes formas de complexo de ferro que são formadas com a variação de pH, sendo a faixa de pH 2,5 – 3,5 a ideal para a reação. Acima desse pH há a formação de espécies insolúveis de $\text{Fe}(\text{OH})_x$ que precipitam, removendo o Fe^{2+} livre da solução.

Apesar de todas as vantagens apresentadas, existe uma grande limitação para a sua aplicação industrial que está associada à pequena faixa de pH ideal para a reação e à elevada quantidade de lama (precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_x$) formada ao final da reação, que necessitando de uma disposição adequada, gera um outro problema ambiental.

Para superar essas limitações, um número crescente de estudos é realizado acerca do processo Fenton heterogêneo, que consiste na utilização de peróxido de hidrogênio juntamente com um catalisador sólido contendo ferro (ARAUJO, 2008). Esse processo é considerado promissor, pois permite uma faixa de pH ideal mais ampla, assim como a diminuição ou eliminação da formação do precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_x$ ao final do processo.

A fonte de ferro usada como catalisador, tanto para esse processo quanto para o processo fotoassistido, pode ser óxidos minerais, como a hematita (ARAÚJO, 2008) ou ferro suportado em diversos materiais como argilas (GONZÁLES-BAHAMÓN et al., 2011), carvão ativado (GARCÍA et al., 2012) e quitosana (SOUZA et al., 2010; LEE e LEE, 2010).

A grande dificuldade relatada pelos pesquisadores é o processo de lixiviação de ferro para a fase aquosa, comprometendo a obtenção de catalisadores eficientes e estáveis, pois impossibilita a sua reutilização devido à desativação do material.

No presente trabalho, foram desenvolvidos compósitos a base de RuO_2 , TiO_2 e FeO_x para serem utilizados como catalisadores da reação de Fenton, visando a degradação eficiente de poluentes.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver metodologia de síntese de compósitos a base de RuO_2 , TiO_2 e FeO_x para serem utilizados como catalisadores da reação de Fenton, visando a degradação do azo corante amarelo sol (AS).

2.2 Objetivos Específicos

- Obter catalisadores a base de RuO_2 , TiO_2 e FeO_x imobilizados em suporte sólido mediante decomposição térmica de soluções precursoras de Ru, Ti e Fe;
- Avaliar a eficiência dos catalisadores no processo Fenton heterogêneo utilizando o corante AS como poluente modelo;
- Avaliar a estabilidade dos catalisadores;
- Analisar a influência da injeção de O_2 durante o processo de calcinação na eficiência e estabilidade dos materiais;
- Analisar como a eficiência e estabilidade dos catalisadores são afetadas pela temperatura de calcinação;
- Estudar o efeito da massa catalítica na reação de Fenton.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes e a problemática ambiental

Os problemas ambientais se constituem em um dos maiores desafios da sociedade moderna, a situação desencadeada tem se tornado cada vez mais crítica devido ao aumento populacional e à crescente atividade industrial (KUNZ et al., 2002). Atualmente, há uma preocupação global nesse sentido e a necessidade de medidas mais severas para o controle de emissão de poluentes é cada vez mais evidenciada. Estudos apontam que 25% da população mundial apresentam problemas de saúde e de higiene devido à contaminação da água (FLORES et al., 2008; IGNACHEWSKI et al., 2010; SOON e HAMEED, 2011).

Dentro desse contexto, os corantes sintéticos são destacados como um dos maiores contaminantes de recursos hídricos. Além da elevada carga orgânica inerente a esse tipo de composto, a forte coloração característica é um agravante. São visíveis em concentrações tão baixas quanto 1 ppm. Se não dispostos de maneira adequada, podem causar uma série de alterações nos ecossistemas aquáticos e afetar a saúde da população (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A forte coloração diminui a transparência da água e impede a penetração da radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética e provocando distúrbios na solubilidade dos gases, causando, desta forma, danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, assim como perturbação de seus locais de desova e refúgio. Há ainda outro problema, pois esses compostos podem permanecer por aproximadamente 50 anos em ambientes aquáticos, comprometendo a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

No tocante à saúde humana, os danos estão diretamente associados ao tipo, forma e tempo de exposição ao corante, podendo causar dermatites e problemas respiratórios como asma e rinite alérgica a efeitos carcinogênicos e mutanogênicos, em casos de intoxicação crônica, estando este tipo de problema relacionado às etapas de biotransformação, pois catalisados por enzimas específicas, os corantes podem gerar substâncias com essas propriedades (SILVA FILHO et al., 2008; ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Como exemplo da dimensão catastrófica que o descarte incorreto desse tipo de resíduo pode acarretar, pode-se citar a contaminação do rio Dona Luiza, na cidade de Atalanta, em Santa Catarina. O acontecimento foi registrado no dia 13 de março de 2008, quando foi

detectado que uma tinturaria descartou seus dejetos no rio. O efluente não tratado conferiu à água coloração rosa, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Rio Dona Luiza, cidade de Atalanta – SC, no dia 13 de março de 2008 após lançamento de dejetos de uma tinturaria.



Fonte: Associação de Preservação do Meio Ambiente e da Vida (Apremavi), 2013.

Devido a toda essa problemática ambiental e a importância econômica das indústrias (têxtil, alimentar, gráfica, etc.) que fazem uso de corantes sintéticos, métodos para o tratamento adequado e eficiente dos efluentes contendo esses compostos têm sido amplamente pesquisados, tanto em nível de descontaminação dos locais afetados quanto em nível de prevenção.

Governos também têm realizado esforços para minimizar os possíveis danos, estipulando padrões para poluentes, que é o limite máximo permitido de corantes lançados em efluentes. A eficácia da remoção da cor é avaliada através da comparação da absorvância medida da amostra do efluente em determinados comprimentos de onda com o padrão de qualidade que define o grau máximo de coloração permitido em um efluente (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

No Brasil, a legislação é regida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA). O Conselho estabelece as diretrizes ambientais para o enquadramento de corpos

de água, bem como estabelece condições e padrões para o descarte de efluentes, conforme as resoluções 357/2005 e 396/2008.

3.2 Corantes alimentícios

Até a metade do século XIX todos os corantes utilizados provinham de substâncias de origem animal, vegetal ou mineral. O primeiro passo para a produção de corantes sintéticos foi dado em 1856, quando o químico inglês Willian H. Perkin sintetizou o primeiro corante, a malva (derivada do coque). Com o desenvolvimento dos corantes sintéticos, a sua utilização em substituição aos corantes naturais se tornou cada vez mais crescente devido à maior uniformidade, estabilidade e poder tintorial que esses compostos apresentam (PRADO e GODOY, 2003; ZANONI e CARNEIRO, 2001).

O corante é um aditivo incorporado aos alimentos, sem valor nutritivo, com a finalidade de conferir cor, intensificar ou restaurar a coloração já existente. A justificativa do seu uso encontra-se baseada na atratividade dos alimentos pelo consumidor, já que a aparência afeta a aceitabilidade dos alimentos. O uso de aditivos químicos é um dos aspectos mais polêmicos em termos de avanços tecnológicos da indústria alimentar (Dossiê Corantes, 2009).

Os corantes alimentícios são classificados em três categorias: corante natural, que é definido como pigmento extraído de substância vegetal ou animal; corante caramelo, que é obtido pelo aquecimento de açúcares acima de seu ponto de fusão e ulterior tratamento indicado pela tecnologia; e corante artificial, que tem sua definição como substância obtida por síntese, com composição química definida. Atualmente, cerca de 90% dos corantes utilizados na indústria são sintéticos (Dossiê Corantes, 2009).

Devido à grande variedade de corantes artificiais e ao intenso e crescente uso desse aditivo pela indústria alimentícia, os países iniciaram o estabelecimento de legislações visando o controle e a adequação do seu uso. Comitês internacionais como a Comissão do *Codex Alimentarius*, que subsidiam a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Organização para Alimentação e Agricultura (FAO), têm sido criados para o estabelecimento de especificações e critérios para a utilização de aditivos alimentares. No entanto, a lista de corantes permitidos varia em cada país (ANVISA, 2014; PRADO e GODOY, 2003).

No Brasil, segundo as Resoluções nº 382 a 388, de 9 de agosto de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), apenas onze corantes artificiais são permitidos

para o uso em alimentos e bebidas. Segundo a Agência, esses aditivos não oferecem riscos à saúde quando consumidos dentro dos limites estabelecidos, onde a quantidade diária aceitável de ingestão para cada composto (IDA) é listada (ANVISA, 2014; PRADO e GODOY, 2003). A Tabela 1 apresenta esses corantes, bem como seu código e valores de IDA.

Tabela 1 - Corantes permitidos no Brasil, Códigos (Brasil) e valores de IDA.

Corantes permitidos no Brasil	Código (Brasil)	IDA (mg/kg do peso corpóreo)
Tartrazina	E-102	7,5
Amarelo Crepúsculo (Amarelo Sol)	E-110	2,5
Azorrubina	E-122	4,0
Amaranto	E-123	0,5
Ponceau 4R	E-124	4,0
Eritrosina	E-127	0,1
Vermelho 40	E-129	7,0
Azul Patente V	E-131	15,0
Azul Indigotina	E-132	5,0
Azul Brilhante	E-133	10,0
Verde Rápido	E-143	10,0

Fonte: Adaptado de PRADO e GODOY, 2003.

Os rótulos dos alimentos com corantes artificiais devem trazer em seus rótulos a frase “COLORIDO ARTIFICIALMENTE”, constando ainda o nome completo do corante ou seu número INS (International Numbering System) (ANVISA, 2014; PRADO e GODOY, 2003).

3.3 Classificação dos corantes

A classificação dos corantes é feita com base na sua estrutura química, sendo divididos em quatro grupos (PRADO e GODOY, 2003):

- Azo - que compreende os corantes que apresentam na sua estrutura um anel naftaleno ligado a um segundo anel benzeno por uma ligação azo (N=N);
- Trifenilmetanos - que compreende os corantes que apresentam na sua estrutura três radicais arila ligados a um átomo de carbono central;
- Indigóides - que compreende os corantes que derivam do índigo e da púrpura-de-tiro;
- Xantenos - que compreende os corantes que derivam do xanteno.

Cada molécula de corante possui um grupo cromóforo, que é responsável pela cor que absorve luz solar (KUNZ et al., 2002). Exemplos de corantes destas classes, com suas respectivas estruturas moleculares estão ilustrados na Tabela 2.

Cerca de 100.000 tipos de corantes são produzidos em escala industrial, representando uma produção anual de mais de 700 mil toneladas, das quais 26 mil são consumidas ao ano no Brasil (MARMITT et al., 2010; SOON e HAMEED, 2011). Da produção mundial de corantes, 50% pertencem à classe dos corantes azo (Dossiê Corantes, 2009).

Tabela 2 - Estrutura molecular de alguns corantes com suas respectivas classes.

CLASSE DO CORANTE	NOME DO CORANTE	ESTRUTURA MOLECULAR (A estrutura em vermelho representa o grupo cromóforo)
Corantes azo	Amaranto	
Corantes trifenilmetanos	Verde Rápido	
Corantes indigóides	Índigo carmim	
Corantes xantenos	Eritrosina	

Fonte: Adaptado de PRADO e GODOY, 2003.

3.4 Métodos de tratamento de efluentes industriais

Devido a todos os problemas causados pelo descarte inadequado de efluentes contendo corantes, vários processos para o tratamento adequado desses resíduos têm sido amplamente pesquisados. Métodos alternativos têm sido buscados para o devido tratamento de efluentes que apresentam em sua composição compostos refratários aos tratamentos convencionais, bem como o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a geração de impacto menor ao meio ambiente.

Os métodos de tratamento denominados convencionais podem apenas transferir o poluente de fase ou, baseados em processos oxidativos, degradar o poluente. Processos como precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, adsorção em carvão ativado e outros processos tidos como físicos, que apenas transferem o poluente de fase, geram ao final do processo resíduos que concentram os contaminantes removidos da solução, necessitando, desta forma, de pós-tratamento. (AMORIM et al., 2009; MELO et al., 2009; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Em relação aos métodos baseados em processos oxidativos, é possível citar a incineração, que consiste na degradação de compostos orgânicos através da utilização de altas temperaturas, normalmente maiores que 850 °C. Esse processo é utilizado no tratamento de resíduos em geral, mas apresenta algumas limitações frente ao tratamento de resíduos aquosos, pois requer alta energia para vaporizar esse tipo de resíduo. (TEIXEIRA e JARDIM, 2004)

Ainda no tocante a processos oxidativos convencionais, os processos biológicos são bastante utilizados, pois apresentam uma série de vantagens como a possibilidade do tratamento de grandes volumes e custos relativamente baixos. No entanto, apresentam limitações relativas às características do efluente, como a presença de compostos tóxicos aos microrganismos e a baixa degradabilidade de alguns corantes (AMORIM et al., 2009; MELO et al., 2009; SILVA FILHO et al., 2008; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O processo de tratamento mais utilizado na indústria é fundamentado em sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, com posterior tratamento biológico pelo sistema de lodos ativados. Este sistema remove cerca de 80% da carga de corantes, no entanto, gera um grande volume de lodo, que é um dos principais problemas associados a esta técnica (DALLAGO et al., 2005; KUNZ et al., 2002)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tidos como métodos alternativos, têm sido bastante estudados e são umas das tecnologias mais promissoras no relativo ao tratamento de efluentes. A seguir serão discutidos os fundamentos principais desses processos.

3.4.1 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os POAs consistem em tecnologias que utilizam um forte agente oxidante ou catalisadores para gerar radicais livres altamente reativos, principalmente radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais apresentam alto potencial de oxidação, sendo menor apenas do que o do flúor,

como é apresentado na Tabela 3. Esses radicais são capazes de desencadear uma série de reações que levam muitas vezes à total degradação da matéria orgânica, onde CO₂, H₂O e íons inorgânicos são os compostos obtidos ao final das reações (AMORIM et al., 2009; BRITTO e RANGEL, 2008; MELO et al., 2009).

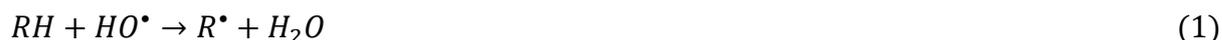
Tabela 3 - Potencial redox de alguns oxidantes.

Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

Segundo NOGUEIRA (2007), de acordo com a estrutura do contaminante orgânico, diferentes reações envolvendo o radical hidroxila ocorrem, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical. A predominância de uma ou outra reação dependerá de vários fatores, dentre os quais pode-se citar a presença e concentração do substrato orgânico e a recalcitrância do contaminante (ARAUJO, 2008; BRITTO e RANGEL, 2008; NOGUEIRA et al., 2007).

A reação por abstração de hidrogênio ocorre a partir de ligações C-H, acontecendo geralmente com hidrocarbonetos alifáticos, promovendo a formação de radicais orgânicos, conforme é apresentado na equação 1. Em seguida há a formação de radicais peróxidos devido à adição de oxigênio molecular, etapa mostrada na equação 2. São esses radicais os responsáveis pelo início das reações em cadeia que levam à total mineralização do contaminante (ARAUJO, 2008; NOGUEIRA et al., 2007).



A adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π , geralmente hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, promovem radicais orgânicos conforme mostrado na equação 3. Esses radicais podem reagir novamente com radicais hidroxila ou com outros compostos, iniciando uma série de reações em cadeia (ARAÚJO, 2008; NOGUEIRA et al., 2007).



As reações de transferência eletrônica ocorrem em casos como de hidrocarbonetos halogenados ou com alto grau de impedimento estérico, onde a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio são desfavorecidas. Esses tipos de reações são caracterizadas principalmente pela conversão de radicais hidroxila ($\bullet OH$) a hidróxido (HO^-), como apresentado pela equação 4 (ARAÚJO, 2008; MELO et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2007).



Reações do tipo radical-radical também são possíveis, como mostrado pelas equações 5 e 6, no entanto, são indesejáveis porque prejudicam a eficiência do processo de degradação do contaminante, uma vez que radicais hidroxila são consumidos.



Os POAs são classificados em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos, nos quais os radicais hidroxila são gerados com ou sem o uso de irradiação. Nos chamados sistemas homogêneos, o processo ocorre em apenas uma fase, sem o emprego de catalisadores sólidos, já nos sistemas heterogêneos, os catalisadores sólidos são utilizados, normalmente semicondutores. Os principais sistemas de POAs são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Principais sistemas de processos oxidativos avançados.

	Com irradiação
	O ₃ /UV
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Ultrassom (US)
Sistemas Homogêneos	Feixe de elétrons
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV
	Sem irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /HO ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
	Com irradiação
	TiO ₂ /UV
Sistemas Heterogêneos	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Sem irradiação
	Fenton heterogêneo
	Eletro-Fenton

Fonte: Adaptado de ARAUJO, 2008.

Os POAs são processos limpos e não seletivos e devido ao fato de mineralizar a maioria dos contaminantes presentes nos efluentes, não apresentam a limitação dos processos convencionais em que há apenas a transferência de fase dos poluentes, onde a disposição final dos resíduos gerados continua sendo um problema. Não apresentam também a limitação relacionada ao tratamento biológico, onde os microrganismos utilizados são passíveis de sensibilidade às condições ambientais e às características do efluente (AMORIM et al., 2009; ARAUJO et al., 2006; BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002; ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Apresentam ainda uma série de vantagens, como por exemplo, o tratamento de compostos refratários a outros tratamentos, podem ser utilizados em conjunto com outros processos de tratamento, apresentam cinética de reação elevada, possibilitam tratamento *in situ* e em alguns casos consomem menos energia que os processos convencionais.

3.4.1.1 Sistemas homogêneos

3.4.1.1.1 Ozonização

O ozônio é um gás incolor, de odor pungente e possui um alto poder oxidante ($E^\circ = 2,08 \text{ V}$). Ele é a forma triatômica do oxigênio (O_3) e, em fase aquosa, ele se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). O interesse no uso do ozônio no tratamento de efluentes industriais tem crescido bastante nas últimas décadas, devido a fatores como o desenvolvimento de geradores de ozônio em larga escala, com baixos custos de instalação e operação (BRITTO e RANGEL, 2008).

A geração do ozônio *in situ* é extremamente necessária devido à sua instabilidade, podendo ser produzido por três técnicas diferentes: exposição do oxigênio (O_2) à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica. Sendo o processo que utiliza descarga eletroquímica o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais, pois é possível a obtenção de uma maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio (ALMEIDA et al., 2004).

As reações envolvendo o ozônio podem ocorrer tanto de forma direta como de forma indireta. Nas reações diretas, o ozônio molecular reage diretamente, via adição eletrofílica, com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas e ocorrem predominantemente em meio ácido. As reações indiretas são constituídas basicamente de reações radicalares, através da formação de radicais hidroxila (ALMEIDA et al., 2004; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A ozonização é amplamente utilizada no tratamento de água potável, na desinfecção bacteriana, na remoção de odor e de algas e na degradação de poluentes orgânicos. O uso do ozônio para degradação de corantes costuma ser muito eficiente, no entanto, muitas vezes é observada alta eficiência na remoção de cor, mas em contrapartida, baixa eficiência na redução de carga orgânica (TEIXEIRA, 2002; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

As desvantagens da ozonização estão relacionadas ao custo de produção de ozônio, considerando que sua aplicação em larga escala é restrita devido à demanda de energia elétrica, e às limitações por transferência de massa do ozônio gasoso à fase aquosa, pois, em muitos casos a taxa de consumo de ozônio por unidade de volume pode ser tão elevada, que a etapa de transferência de massa limita a velocidade da reação, reduzindo a eficiência do processo e elevando os custos de operação (BRITTO e RANGEL, 2008; MELO et al., 2009).

No entanto, devido ao seu alto poder oxidante e em função da ausência de produtos de decomposição perigosos, o ozônio é um agente potencial no pré-tratamento de compostos refratários em conjunto com métodos convencionais (BRITTO e RANGEL, 2008).

3.4.1.1.2 O₃/UV e O₃/H₂O₂/UV

Os processos que utilizam a ozonização associada a outros métodos de degradação têm sido motivo de estudos, uma vez que a ação oxidante da combinação é mais elevada quando comparada ao uso apenas do ozônio.

O efeito provocado pela ação combinada do ozônio com irradiação UV (O₃/UV) é bastante interessante, uma vez que coexistem 3 processos de degradação: a fotólise direta, que envolve a interação de luz com as moléculas do poluente causando uma dissociação em fragmentos, a ozonização direta, conforme discutido no item anterior, e a oxidação por radicais hidroxila, que geram reações de cinética elevada e não seletivas (BRITTO e RANGEL, 2008; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O processo é iniciado com a fotólise do ozônio (O₃) produzindo peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Posteriormente, o íon hidroperóxido (HO₂⁻) pode reagir com ozônio para produzir O₃⁻ e radicais hidroxila (•OH). Estas espécies são responsáveis pelo início de uma reação em cadeia que é capaz de degradar compostos normalmente refratários à ozonização simples (TEIXEIRA, 2002). Uma reação simplificada para esse sistema é apresentada na equação 7.



Os processos que utilizam ozônio também podem ser combinados com peróxido de hidrogênio e com irradiação UV (O₃/H₂O₂/UV), onde coexistem 4 processos de degradação: a fotólise direta, a fotólise do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila (•OH) (MELO et al., 2009; TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Uma reação simplificada para esse sistema é apresentada na equação 8.



Os radicais hidroxila têm a sua produção aumentada pela combinação de processos, aumentando a eficiência na degradação dos contaminantes.

3.4.1.1.3 O_3/H_2O_2 e O_3/HO^-

Os processos que utilizam ozônio também podem ser combinados com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2). Nesta associação de processos, a reação é iniciada com transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio, produzindo o íon hidroperóxido (HO_2^-). Em seguida, o íon hidroperóxido reage com o ozônio, produzindo O_3^- e o radical hidropoxila (HO_2^\bullet). Estes produtos podem formar radicais hidroxila e, uma vez formados, a geração de outros radicais hidroxila segue o mecanismo autocatalítico (TEIXEIRA, 2002). Uma reação simplificada desse sistema é apresentada na equação 9.



Já o ozônio em pH alcalino (O_3/HO^-) é decomposto mais rapidamente, segundo as equações 10-12.



Os radicais hidroxila formados promovem ataques a compostos orgânicos cerca de 10^6 - 10^9 vezes mais rápido que o próprio O_3 , no entanto, há a contribuição de ambos os processos (ALMEIDA et al., 2004).

3.4.1.1.4 Ultrassom (US) e Feixe de Elétrons

O ultrassom de alta potência (15 KHz a 1 MHz), promove o crescimento e rompimento de bolhas de gás, que alcançam temperaturas da ordem de 4000 a 10000 °C, e pressões de 1000 a 10000 atm (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Neste processo, as reações podem ocorrer através de três mecanismos:

- Pela água supercrítica;
- Pela pirólise direta, onde os radicais são gerados pelo processo térmico;
- Pelas reações radicalares, que formam o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio.

No tipo de processo onde feixes de elétrons são utilizados, as ondas eletromagnéticas penetram na água, perdem energia pelas colisões e geram espécies altamente reativas que são capazes de degradar compostos orgânicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

3.4.1.1.5 H₂O₂/UV

O peróxido de hidrogênio é um oxidante químico eficiente e de fácil manipulação, apresentando uma ampla área de aplicações, incluindo o tratamento de efluentes (BRITTO e RANGEL, 2008).

O processo H₂O₂/UV é baseado na quebra homolítica do peróxido de hidrogênio quando irradiado com luz ultravioleta com $\lambda \leq 254$ nm, produzindo radicais hidroxila, conforme apresentado na equação 13 (MELO et al., 2009; VIANNA et al., 2008). Havendo também a possibilidade de recombinação desses radicais, transformando-se em H₂O₂ (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).



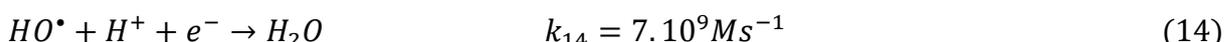
Neste tipo de processo geralmente são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de média ou baixa pressão, que emitem um comprimento de onda de 254 nm. No entanto, a absorvidade do peróxido de hidrogênio é baixa nesta região do espectro (18,6 M⁻¹ cm⁻¹), necessitando de altas concentrações do oxidante para atingir oxidação satisfatória dos poluentes (MELO et al., 2009).

Para efluentes que contêm baixas concentrações de contaminantes e dependendo da natureza desses contaminantes, o uso desse método de tratamento pode ser efetivo na degradação desses compostos sem a necessidade de utilização de altas concentrações de oxidante.

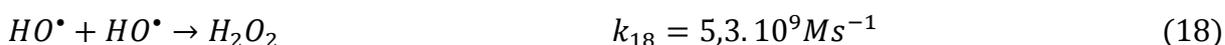
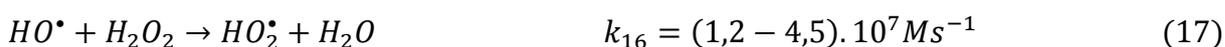
3.4.1.1.6 H₂O₂/Fe²⁺ (Reação de Fenton)

Em 1894, H. J. H. Fenton relatou que íons ferrosos (Fe²⁺), na presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), promoviam a oxidação do ácido málico (ARAUJO, 2008). No entanto, somente a partir da década de 60 do século passado, tal processo passou a ser aplicado como um processo oxidativo avançado para a destruição de contaminantes orgânicos (SCHRANK, 2003).

O mecanismo clássico da reação de Fenton consiste em um conjunto de reações cíclicas, que utilizam o íon Fe^{2+} como catalisador homogêneo, para decompor o peróxido de hidrogênio e produzir radicais hidroxila (ARAUJO, 2008). O pH ótimo para essa reação é entre 2,5-3,5, uma vez que em valores de pH maiores há a formação de espécies insolúveis de $Fe(OH)_x$ que precipitam, removendo o Fe^{2+} livre da solução. E abaixo de pH 2,5, apesar das espécies de Fe^{2+} permanecerem solúveis, altas concentrações de H^+ podem “sequestrar” radicais hidroxila, conforme mostrado na equação 14.



O processo é iniciado quando o íon ferroso (Fe^{2+}) catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), promovendo a formação de radicais hidroxila, conforme apresentado na equação 15. Reações paralelas com os radicais hidroxila ocorrem durante o desenvolvimento do processo. O radical hidroxila formado pode oxidar outro íon ferroso (equação 16), pode reagir com o peróxido de hidrogênio (equação 17), pode ainda reagir com outro radical hidroxila ou com o radical hidropéroxido formado (equações 18 e 19). Nestes casos, o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio funcionam como agentes “sequestrantes” de radicais hidroxila (ARAUJO, 2008).



A formação do radical hidropéroxila (HO_2^{\bullet}) é indesejada, visto que o potencial de redução desta espécie é menor ($E^{\circ} = 1,42$ V) que o do radical hidroxila ($E^{\circ} = 2,80$ V). Este fato ocorre quando o peróxido de hidrogênio encontra-se em excesso no meio reacional, uma vez que a velocidade da reação entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio (equação 15) é menor que a velocidade da reação de “sequestro” do radical hidroxila pela molécula de peróxido de hidrogênio (equação 16), sendo esta última preferencial (GAMA, 2012; NOGUEIRA et al., 2007).

O peróxido de hidrogênio pode ter sua decomposição catalisada também pelo íon férrico (Fe^{3+}), sendo essa reação denominada *Tipo-Fenton* ou *Fenton-like* (ARAUJO, 2008) e

ocorrendo de forma simultânea e em menor proporção que a reação de Fenton, este tipo de reação promove a regeneração do íon ferroso, conforme apresentado na equação 20. A regeneração do Fe^{2+} pode ocorrer também pela reação do Fe^{3+} com radicais intermediários, conforme mostrado na equação 21.



A reação de Fenton pode ser utilizada no tratamento de efluentes industriais contendo uma variedade de poluentes orgânicos, tais como corantes, fenóis, formaldeído, pesticidas e borrachas. O processo pode ser aplicado a efluentes aquosos, lodos e solos com uma redução da toxicidade e aumento da biodegradabilidade do sistema, assim como remoção de cor e de odor (BRITTO e RANGEL, 2008).

Este POA apresenta uma série de vantagens, tais como a utilização de reagentes de baixo custo, o processo é realizado à temperatura e pressão ambientes, a operação do sistema é simples, já que não requer nenhum reagente ou equipamento especial, é aplicável a uma grande variedade de compostos e o ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre.

No entanto, há limitações para a sua aplicação em grande escala, como a limitada faixa de pH (2,5-3,5) de operação e a formação de resíduo ao final do processo, uma espécie de lama, devido à precipitação de hidróxido de ferro $[Fe(OH)_x]$.

3.4.1.1.7 $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$

A eficiência da reação de Fenton homogênea pode ser aumentada através do emprego de radiação UV, esse efeito na degradação de um poluente orgânico foi estudado primeiramente por Pignatello, que observou um aumento na velocidade de degradação do herbicida ácido 2,4 – diclorofenoxiacético sob irradiação na presença de peróxido de hidrogênio e Fe^{3+} em relação à reação na ausência de luz (PIGNATELLO, 1992).

O efeito positivo da luz sobre a reação de degradação foi atribuído à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , que ao reagir com o H_2O_2 presente no meio, dá prosseguimento à reação de Fenton, onde é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado, conforme descrito na equação 22 (MELO et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2007).



É importante salientar que outros processos fotoquímicos podem ocorrer no sistema foto-Fenton dependendo do espectro de emissão da fonte de irradiação e da absorvância das espécies presentes. A fotólise de H_2O_2 , que gera dois radicais hidroxila (equação 13), pode ocorrer de maneira simultânea ao processo foto-Fenton. No entanto, sua baixa absorvância ($18,7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm) faz com que ocorra em menor proporção, principalmente considerando a absorção de luz pelo ferro e compostos orgânicos.

3.4.1.2 Sistemas Heterogêneos

3.4.1.2.1 TiO_2 /UV

O dióxido de titânio (TiO_2) é o fotocatalisador mais ativo e tem sido bastante utilizado na degradação de contaminantes orgânicos presentes em águas e efluentes. Este semicondutor apresenta uma série de vantagens, como o baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O dióxido de titânio possui uma banda de valência, na qual os elétrons não possuem movimento livre e uma banda de condução, na qual os elétrons são livres para promoverem movimentação. Há uma diferença de energia entre essas duas bandas, denominada de “band-gap”, o que ocorre é que quando uma partícula desse semicondutor é irradiada com fótons de energia maior que a energia de “band-gap”, o elétron é transferido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna (e_{BC}^-/h_{BV}^+), conforme apresentado na equação 23 (TEIXEIRA, 2002).

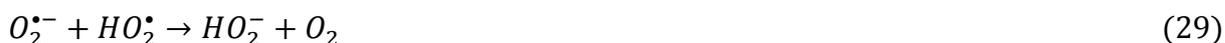


O caráter oxidante da lacuna da banda de valência (h_{BV}^+) gera radicais hidroxila através da oxidação de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, conforme mostrado na equação 24. Há ainda a formação de radicais hidroxila na presença do

íon hidróxido, conforme apresentado na equação 25 (MELO et al., 2009; VIANNA et al., 2008).

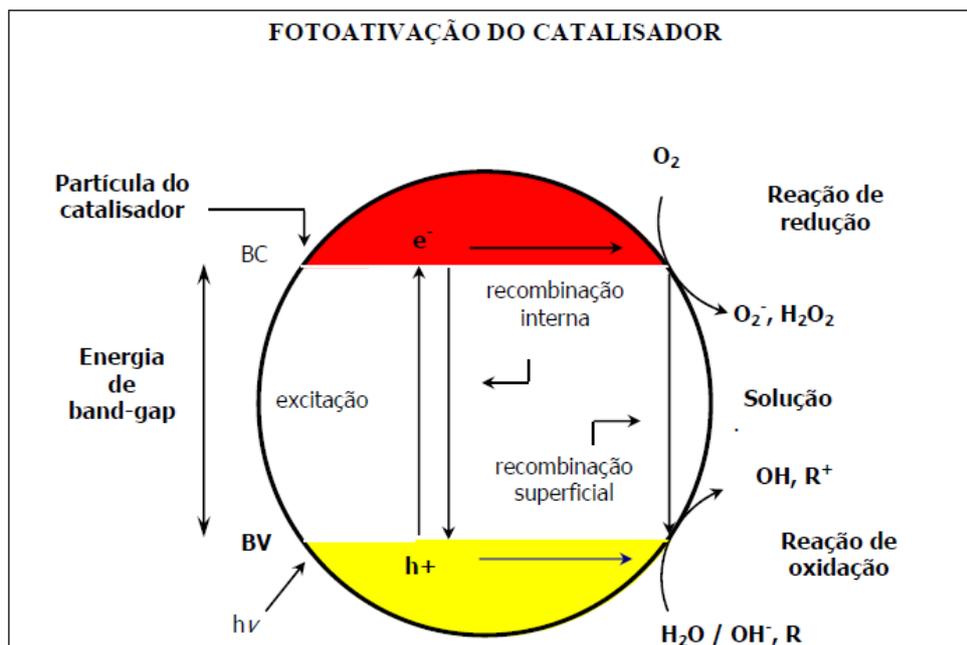


O oxigênio apresenta um papel importante nas reações mediadas por semicondutores, “aprisionando” o elétron da banda de condução como íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), de modo que evita o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeia uma série de reações, que levam à formação e quebra do peróxido de hidrogênio, segundo as equações 26-32 (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).



Um mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador semicondutor é apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador semiconductor.



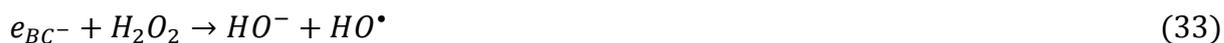
Fonte: TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

A aplicação em grande escala desse processo ainda é bastante discutida, devido a algumas limitações como a dificuldade de penetração da radiação em um meio aquoso que contenha uma fina suspensão de partículas opacas e a dificuldade de remoção do fotocatalisador ao final do tratamento. Visando reduzir essas limitações, algumas pesquisas onde há a imobilização de semicondutores em suportes tais como zeólitas, cerâmicas, sílicas, vidros, polímeros e outros, têm sido desenvolvidas nos últimos anos (BRITTO e RANGEL, 2008).

3.4.1.2.2 $TiO_2/H_2O_2/UV$

Esse processo é empregado com a finalidade de aumentar a produção de radicais hidroxila, através de um sinergismo, e conseqüentemente, aumentar as taxas de degradação de contaminantes orgânicos (VIANNA et al., 2008).

O peróxido de hidrogênio, nesse sistema, atua como receptor de elétrons e a sua adição ao processo é vantajosa devido à formação adicional de radicais hidroxila, conforme mostrado na equação 33 (MELO et al., 2009).



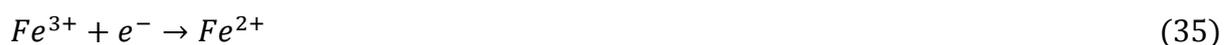
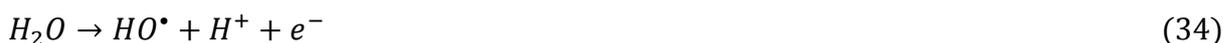
Devido à formação desses radicais adicionais é possível aumentar a eficiência do tratamento.

3.4.1.2.3 Eletro-Fenton

Esse processo consiste na produção eletroquímica do reagente de Fenton, uma mistura de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos ou outros catalisadores, produzindo radicais hidroxila (PIMENTEL, 2008). Há quatro formas do reagente de Fenton ser gerado neste método, os quais são (TEIXEIRA, 2012):

- Os íons ferrosos são adicionados ao meio por uma fonte externa, enquanto que o peróxido de hidrogênio é gerado no cátodo;
- O peróxido de hidrogênio é adicionado à solução por uma fonte externa e os íons ferrosos são provenientes do eletrodo de sacrifício de ferro (ânodo);
- O peróxido é adicionado ao sistema e os íons ferrosos são obtidos eletricamente pela redução de íons férricos ou pelo lodo de hidróxido férrico;
- Os íons ferrosos e o peróxido de hidrogênio são formados por meio eletrolítico.

No processo eletro-Fenton, os radicais hidroxila podem ser gerados na superfície de um ânodo a partir da oxidação da água, conforme mostrado na equação 34. Os íons ferrosos que são gerados ou acrescentados ao sistema são regenerados pela redução dos íons férricos produzidos pela ação do peróxido, podendo também ser reduzidos a íons ferrosos na superfície do eletrodo, como apresentado na equação 35 (TEIXEIRA, 2012).



Este método de tratamento têm sido eficiente no tratamento de uma série de contaminantes (PIMENTEL, 2008; TEIXEIRA, 2012), no entanto, o elevado custo operacional, devido ao alto consumo de energia elétrica, limita sua aplicação em larga escala.

3.4.1.2.4 Fenton Heterogêneo

Apesar da reação de Fenton homogênea apresentar uma série de vantagens, conforme exposto no tópico 3.4.1.1.6, há limitações para a sua aplicação em grande escala, como a limitada faixa de pH (2,5-3,5) necessária para o tratamento do efluente e a grande quantidade de lama gerada ao final da reação devido à precipitação de hidróxido de ferro $[\text{Fe}(\text{OH})_x]$ (NOORJAHAN et al., 2005). Esse resíduo gerado ao final do processo precisa ser disposto corretamente, e não havendo a possibilidade de recuperação dos íons de ferro devido à natureza homogênea da reação, outros processos de tratamento como precipitação ou redissolução dos íons de ferro são necessários, o que agrega mais custos para a indústria (FERNANDEZ et al., 2003; VINITA et al., 2010).

No intuito de superar essas limitações, tem surgido o interesse no processo Fenton heterogêneo, que consiste na utilização de um catalisador sólido ao invés de íons de ferro em meio aquoso. Neste caso, suportes porosos são utilizados, onde íons de Fe ou óxidos de Fe são depositados em sua superfície (GONZÁLES-BAHAMÓN et al., 2011; RAMIREZ et al., 2007; WANG et al., 2012).

Esse método de tratamento tem se mostrado bastante promissor, pois estando o catalisador imobilizado em uma superfície sólida, permite uma faixa de pH mais ampla (pH 3-6) para o processo, possibilita a eliminação ou redução da formação de precipitado ao final do tratamento e permite a recuperação do catalisador ao final do processo, tornando possível a sua reutilização (COSTA et al., 2008; GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2010; VINITA et al., 2010). No entanto, seu mecanismo ainda não foi suficientemente detalhado e ainda apresenta muitas controvérsias entre os pesquisadores da área.

Moura e seus colaboradores (2005) e Costa e seus colaboradores (2008) relataram que seus resultados sugerem que o Fe^{2+} presente na superfície do catalisador desempenha um papel de extrema importância na ativação das moléculas de H_2O_2 . Eles observaram que os materiais catalíticos que continham Fe^{2+} em sua superfície apresentaram alta eficiência na oxidação do corante avaliado, enquanto os materiais catalíticos que apresentavam apenas Fe^{3+} em sua superfície não mostraram resultados significativos no processo de remoção de cor do poluente estudado.

Kwan e Voelker (2003) propuseram que o mecanismo do processo Fenton heterogêneo é análogo ao mecanismo de Haber-Weiss para a reação de Fenton homogênea. No entanto, no processo heterogêneo, as reações ocorrem na superfície do catalisador.

Os catalisadores precisam apresentar uma série de características para serem considerados viáveis. É necessário que apresentem alta eficiência de degradação do contaminante avaliado, alta estabilidade e baixa lixiviação, eficiência em ampla faixa de pH e temperatura e uma alta conversão de peróxido de hidrogênio com decomposição mínima. Além de todos esses requisitos, os materiais utilizados precisam ser viáveis economicamente (GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2010; RUSEVOVA et al., 2012).

A reação ocorre nos sítios ativos na superfície do catalisador, onde a transferência de massa é limitada pela adsorção das moléculas do poluente. Assim, a característica da superfície e a estrutura dos poros são fatores importantes na determinação da cinética de reação, da eficiência e da estabilidade do catalisador (PARRA et al., 2004; SOON e HAMEED, 2011).

A grande dificuldade para a obtenção de catalisadores eficientes está associada à estabilidade dos materiais utilizados, onde a lixiviação de ferro para a fase aquosa é um dos maiores inconvenientes relatados pelos pesquisadores. Esse processo além de indicar que parte da degradação dos poluentes ocorre pela reação de Fenton convencional (processo homogêneo), impossibilita, dependendo da quantidade de ferro lixiviada, a reutilização dos catalisadores devido à sua desativação.

A literatura apresenta uma série de catalisadores propostos para a reação de Fenton e para a reação de Fenton fotoassistida (foto-Fenton), tais como óxidos minerais modificados (ALEKSIĆ et al., 2010; GUIMARÃES et al., 2008, 2009; NOORJAHAN et al., 2005) e Fe ou óxidos de Fe suportados em diversas matérias como argilas (GONZÁLES-BAHAMÓN et al., 2011), membranas (FERNANDEZ et al., 2003; PARRA et al., 2004; SABHI e KIWI, 2001;), polímeros (GONZÁLES-BAHAMÓN et al., 2011; SHIN et al., 2008), carvão (LIAO et al., 2009; RAMIREZ et al., 2007; VARIAVA et al., 2012; YURANOVA et al., 2004THIS), alumina (HSUEH et al., 2006), sílica (MARTÍNEZ et al., 2007) e quitosana (SOUZA et al., 2010; LEE e LEE, 2010). Há ainda trabalhos onde materiais a base de Fe e outros metais foram avaliados como catalisadores heterogêneos da reação de Fenton (COSTA et al., 2006; BALDRIAN et al., 2006). Materiais a base de Fe e Ti são bastante pesquisados para catalisar os processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos (BANIC et al., 2011; MAZILLE et al., 2009, 2010; YANG et al., 2009).

Geralmente a degradação de contaminantes através dos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos, dependendo do catalisador utilizado, envolvem contribuições de processos como a adsorção, fotocatalise (no caso do processo fotoassistido) e reação de Fenton homogênea, conforme relatado por vários pesquisadores.

Baldrian e seus colaboradores (2006) desenvolveram catalisadores a base de óxidos mistos de ferro magnéticos ($MO.Fe_2O_3$; M: Fe, Co, Cu, Mn) para serem utilizados na reação de Fenton. Eles observaram que o óxido contendo somente Fe ($FeO.Fe_2O_3$) foi o mais eficiente na degradação do grupo cromóforo dos corantes avaliados, apresentando mais de 90% de remoção de cor para 5 dos 9 corantes utilizados. Parte da oxidação dos poluentes se deu por adsorção, no entanto, para todos os catalisadores essa contribuição ficou abaixo de 18% do total. No tocante à lixiviação, a perda de metal durante o processo ficou na faixa de 0,002 – 0,030% do total contido nos catalisadores e não houve redução da eficiência para nenhum dos materiais avaliados nos 5 ciclos de 72 h que foram estudados. A faixa de pH utilizada foi de 2-12, onde todos os materiais apresentaram bons resultados na faixa de pH 4-8. No entanto, os catalisadores contendo cobalto e cobre mostraram alta atividade catalítica em pH mais elevado, se estendendo até 12, enquanto os catalisadores contendo ferro e manganês tiveram sua atividade catalítica reduzida nesses valores de pH. Em pH 2 os catalisadores foram menos eficientes, exceto o contendo Mn, que apresentou alta taxa de oxidação dos poluentes.

Oliveira e seus colaboradores (2007) também relataram contribuição da adsorção na remoção de cor do corante avaliado, assim como observaram também uma pequena contribuição da reação de Fenton homogênea. Eles propuseram como catalisador da reação de Fenton um compósito a base de nióbia e óxidos de ferro. Eles avaliaram a eficiência da nióbia pura, dos compósitos com proporção de massa nióbia: óxidos de ferro de 1:1 e 1:5 e somente os óxidos de ferro. O compósito com proporção de massa nióbia: óxidos de ferro 1:5 foi o que apresentou a maior atividade catalítica, removendo cerca de 90% da cor do corante estudado. No entanto, cerca de 15% da descoloração obtida pelos materiais foi devido ao processo de adsorção. Houve também contribuição do processo Fenton homogêneo, cerca de 5%, devido à lixiviação apresentada.

No entanto, diferente do relatado por Baldrian, Oliveira e seus colaboradores, Dantas e seus colaboradores (2006), que propuseram como catalisador para a reação de Fenton compósitos a base de Fe_2O_3 e carbono, observaram uma considerável contribuição do processo de adsorção, conforme esperado devido ao caráter adsorvente do carbono. Dois materiais diferentes foram utilizados para síntese dos catalisadores, Carbotrat AP[®] e Carbotrat Premium[®]. O catalisador onde o Carbotrat AP[®] foi utilizado a máxima redução de DQO por adsorção foi de cerca de 35%, já para o catalisador no qual o Carbotrat Premium[®] foi utilizado a máxima redução de DQO por adsorção foi de 60%.

Huang e Huang (2008) não observaram adsorção das moléculas do contaminante estudado no catalisador proposto. Eles avaliaram materiais a base de óxidos de ferro e matrizes de sílica (SiG1, SiG2 e C1) e a goethita comercial como catalisadores heterogêneos da reação de Fenton. Os materiais contendo SiG1 e SiG2 se mostraram bastante eficientes na degradação do fenol (poluente modelo), oxidando cerca de 99% em 180 min de reação. Já os materiais contendo C1 e a goethita comercial se mostraram ineficientes. Eles relataram que durante as reações houve contribuições dos processos de Fenton heterogêneo e homogêneo simultaneamente, devido à lixiviação de ferro constatada. As reações foram realizadas em pH 4.

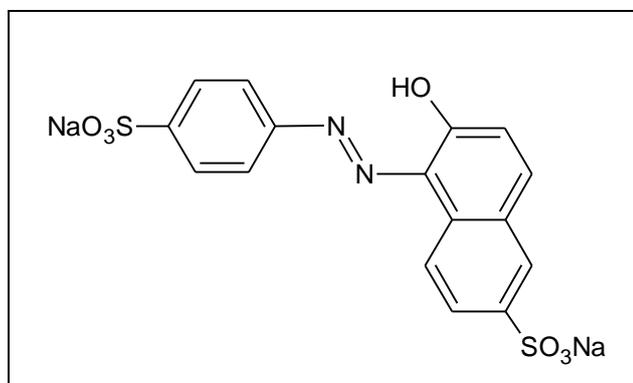
Martins e seus colaboradores (2010) observaram uma contribuição discreta da adsorção e, de forma análoga ao relatado por Huang e Huang, foi verificada contribuições dos processos Fenton heterogêneo e homogêneo simultaneamente, devido à lixiviação de ferro do catalisador. Eles estudaram a atividade catalítica frente à reação de Fenton para 3 materiais: um catalisador comercial a base de Fe e Mn [Fe-Mn-O (N-150)], esse mesmo material sintetizado no laboratório [Fe-Mn-O (70/30)] e um material a base de Fe e Ce [Fe-Ce-O (70/30)]. A maior eficiência na degradação do efluente contendo compostos fenólicos utilizado no estudo foi apresentada pelo material a base de Fe e Ce, o qual oxidou praticamente 100% dos fenóis totais e mineralizou 57% do carbono orgânico total em 120 min de reação. O processo de adsorção contribuiu com menos de 7% na degradação do efluente. A lixiviação de ferro variou de acordo com o pH do meio, em pH 2 foi verificada uma concentração de 140 mg L^{-1} de ferro em solução, em pH 3 o valor foi de 37 mg L^{-1} e em pH 4 foi detectado 12 mg L^{-1} , que corresponde a 89, 11 e 19% de contribuição do processo homogêneo na mineralização global do efluente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

O corante amarelo sol (AS) foi cedido por uma indústria de Ribeirão Preto – SP, os outros reagentes foram adquiridos comercialmente: peróxido de hidrogênio (H_2O_2 – 50% m/m) da marca Synth, sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e o isopropanol foram da VETEC, o cloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e o butóxido de titânio ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$) da Aldrich e o ácido clorídrico PA (HCl) da marca Cromoline. As soluções do corante AS, ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e de hidróxido de sódio (NaOH) foram preparadas com água destilada, as soluções de sulfato ferroso e de cloreto de rutênio foram preparadas com água destilada e ácido clorídrico PA (1:1 v/v) e a solução de butóxido de titânio foi preparada com isopropanol. O corante AS foi utilizado sem purificação adicional. A Figura 3 apresenta a estrutura molecular do corante.

Figura 3 - Estrutura molecular do azo corante Amarelo Sol.



Fonte: Próprio autor.

4.2 Procedimentos experimentais

4.2.1 Síntese dos catalisadores

O método empregado na preparação dos catalisadores foi a decomposição térmica, inicialmente realizada a 400 °C, onde placas de titânio expandido de dimensões 4 cm x 4 cm foram utilizadas como suporte do material catalítico.

4.2.1.1 Preparação dos suportes dos catalisadores

Os suportes utilizados foram suportes de ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) desativados. Inicialmente, os ADE's foram submetidos a um processo de “raspagem” em um esmeril para remoção das camadas de óxidos existentes, de forma a se obter uma base apenas de titânio. Posteriormente, os suportes foram inseridos em uma solução de ácido oxálico a 10% durante 15 min, sob aquecimento a uma temperatura de 60 °C. Essa etapa é necessária para a remoção da fina película de TiO_2 formada na superfície do metal devido a uma oxidação pelo oxigênio atmosférico. Após este intervalo de tempo, o suporte foi removido da solução, lavado abundantemente com água destilada e seco com o auxílio de uma pistola de ar quente.

4.2.1.2 Preparação das soluções precursoras dos catalisadores

Foram preparadas soluções padrões de cloreto de rutênio, butóxido de titânio e sulfato ferroso à concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Essas três soluções nas proporções adequadas foram utilizadas para a obtenção das composições catalíticas mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição dos catalisadores ternários e binários a base de RuO₂, TiO₂ e FeO_x.

Catalisador	Composição (%)			
	RuO ₂	TiO ₂	FeO _x	
A	30	-	70	Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}
B	30	10	60	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}
C	30	30	40	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Fe _{0,4}
D	30	50	20	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}
E	30	60	10	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,6} Fe _{0,1}
F	-	30	70	Ti/Ti _{0,3} Fe _{0,7}

Fonte: Próprio autor.

4.2.1.3 Síntese dos catalisadores

Após o processo de preparação do suporte metálico, descrito no item 4.2.1.1, uma camada da mistura precursora adequada foi depositada por pincelamento no suporte. Em seguida, com o auxílio de uma pistola de ar quente, o solvente foi evaporado e o material foi levado à mufla. O sistema permaneceu no equipamento durante 5 min, à temperatura de calcinação pré-determinada, de modo a se obter os óxidos (RuO₂, TiO₂ e FeO_x) para cada composição catalítica. Após esse intervalo de tempo, o sistema foi pesado. O procedimento foi repetido até a obtenção da massa desejada. Posteriormente, os catalisadores foram submetidos a uma calcinação final por um período de 2h. Ao final do processo, o sistema foi pesado novamente, de forma a se obter a massa definitiva de óxidos depositada. Alguns parâmetros do processo de preparação dos materiais foram analisados, tais como seguem:

- *Injeção de O₂ durante o processo de calcinação*: Os catalisadores foram preparados sem injeção e com injeção de O₂ no sistema, sendo utilizado um compressor de ar, modelo Vigo Ar 60, com uma vazão de 1000 cm³ min⁻¹. Nesse estudo, a calcinação foi realizada à temperatura de 400 °C e a massa teórica de óxidos definida foi de 20 mg. Para esse estudo foram avaliadas as composições catalíticas B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}) e D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}). Após a definição do procedimento mais adequado, a eficiência e a estabilidade das demais composições foram avaliadas;

- *Temperatura de calcinação*: Após a definição do procedimento e da composição catalítica mais eficiente e estável, à temperatura de calcinação de 400 °C, mais duas temperaturas para esse processo foram avaliadas, 550 °C e 700 °C. Para esse estudo foi avaliado somente o catalisador que apresentou os melhores resultados para os estudos anteriores. A massa teórica de óxidos definida também foi de 20 mg.
- *Massa de óxidos depositada*: Após a definição da temperatura de calcinação mais adequada, foi avaliado o efeito da massa de óxidos depositada, tendo sido definida como massa teórica o dobro da utilizada nos experimentos anteriores, 40 mg de óxidos. Para esse estudo, foi utilizada a composição catalítica avaliada no estudo anterior.

4.2.2 Curva analítica do corante

A determinação das concentrações (1,0 a 22,5 mg L⁻¹) do corante AS em solução aquosa foi feita através do monitoramento das absorvâncias destas soluções no comprimento de onda $\lambda = 478$ nm, utilizando o espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu MultiSpec-1501). Os ensaios foram realizados em duplicata.

4.2.3 Processo Fenton heterogêneo

O corante AS foi utilizado como poluente modelo em uma concentração de 50 ppm. As reações foram realizadas à temperatura ambiente, sob agitação, sem ajuste de pH e com volume total de 50 mL. A concentração de H₂O₂ utilizada foi de 100 mmol L⁻¹, o tempo de reação foi de 2 h. A eficiência da reação foi determinada através da avaliação da redução da concentração do corante, monitorada utilizando o espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu MultiSpec-1501), analisando a absorvância da solução no comprimento de onda $\lambda = 478$ nm. As reações foram realizadas consecutivamente de modo a avaliar, além da eficiência, a estabilidade de cada catalisador. A Figura 4 apresenta o sistema utilizado para essa etapa. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Figura 4 - Sistema utilizado para o processo Fenton heterogêneo.



Fonte: Próprio autor.

4.2.4 Análise de ferro total

A determinação de ferro total foi realizada pelo método da Fenantrolina, onde o Fe^{3+} em solução é previamente reduzido com ácido ascórbico em meio ácido a Fe^{2+} . Posteriormente, o ferro disponível reage com 1,10 - fenantrolina em pH 3,2-3,3, produzindo um complexo laranja avermelhado, decorrente da quelação de três moléculas de fenantrolina com cada cátion de ferro II. A coloração da solução obedece à lei de Beer. Para a construção da curva de calibração, a determinação das concentrações (0,1 a 9 mg L^{-1}) de Fe^{2+} em solução aquosa foi feita através do monitoramento das absorvâncias destas soluções no comprimento de onda $\lambda = 510 \text{ nm}$, utilizando o espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu MultiSpec-1501). O mesmo procedimento foi realizado para a determinação de ferro das amostras provenientes do processo Fenton heterogêneo.

4.2.5 Caracterização físico-química do material catalítico

4.2.5.1 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises foram realizadas em um equipamento HITACHI Tabletop SEM: TM-3000, onde energias de 5 ou 15 kV foram utilizadas no modo de iluminação mista (compo). As micrografias foram obtidas sem metalização, com as amostras fixadas sobre um holder de alumínio (30 mm), aderidas com fita adesiva de cobre dupla face. As imagens foram obtidas em escalas de ampliação de 30X a 1000X.

4.2.5.2 Análise por energia dispersiva de raios X (EDX)

As análises foram realizadas em um equipamento SwiftED 300 X-Ray Microanalysis da Oxford, acoplado ao MEV HITACHI Tabletop SEM: TM-3000. Energias de 5 ou 15 kV foram utilizadas com tempo de aquisição de 60 segundos, onde as regiões de análise foram escolhidas a partir das micrografias obtidas (conforme item 4.2.5.1). A análise elementar foi realizada com base nos elementos correlacionados com a amostra, dentre os quais Ru, Ti, Fe e O.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, o procedimento de calcinação foi realizado a uma temperatura de 400 °C, sendo 20 mg a massa teórica de óxidos definida em estudos prévios. A primeira análise realizada foi acerca do procedimento mais adequado para a obtenção dos catalisadores, assim, foram preparados catalisadores sem a injeção e com a injeção de O₂ no sistema durante o processo de calcinação do óxido. Posteriormente, esses materiais foram utilizados como catalisadores na reação de Fenton, sendo avaliadas somente as composições catalíticas B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}) e D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}). Os resultados obtidos neste primeiro estudo são apresentados no item 5.1.

5.1 Análise da influência da injeção de O₂ no sistema durante o processo de decomposição térmica

Essa análise foi realizada em duplicata. Para o catalisador B, foram preparadas quatro amostras, das quais duas foram obtidas sem a injeção de O₂ durante a calcinação, e as outras duas foram calcinadas com a injeção de O₂ no sistema. O mesmo procedimento foi realizado para o catalisador D. As massas experimentais obtidas são apresentadas na Tabela 6.

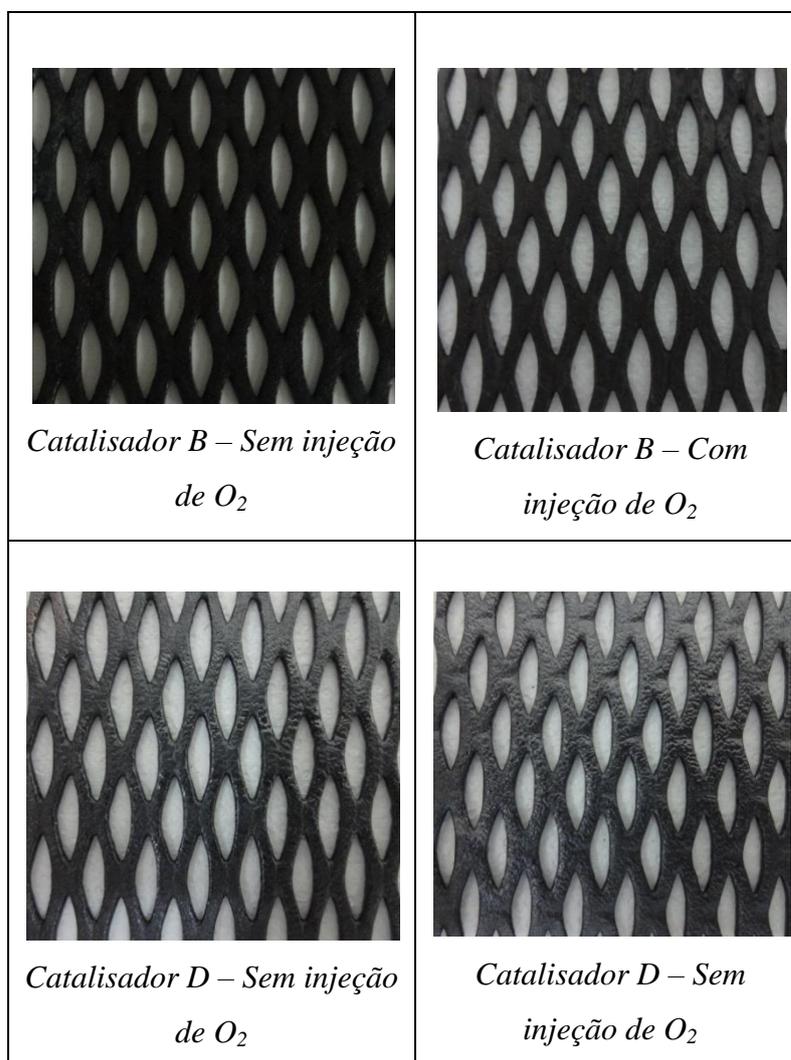
Tabela 6 - Massas experimentais obtidas para os catalisadores B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}) e D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}) após os processos de calcinação à 400 °C sem injeção de O₂ e com injeção de O₂ no sistema.

Catalisador	Composição Catalítica	Procedimento utilizado	Massa experimental (mg)
B	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}	<i>Sem injeção de O₂ durante a</i>	25,1
		<i>calcinação</i>	25,8
		<i>Com injeção de O₂ durante a</i>	21,8
		<i>calcinação</i>	21,9
D	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}	<i>Sem injeção de O₂ durante a</i>	19,4
		<i>calcinação</i>	19,4
		<i>Com injeção de O₂ durante a</i>	19,0
		<i>calcinação</i>	20,5

Fonte: Próprio autor.

Os catalisadores obtidos pelos dois procedimentos, para as duas composições catalíticas avaliadas, não apresentaram modificação aparente na sua superfície devido ao parâmetro estudado, conforme mostrado na Figura 5.

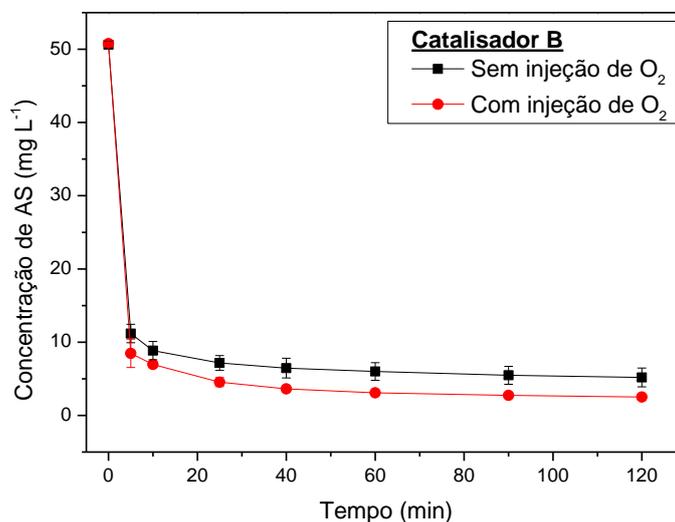
Figura 5 - Fotografias dos catalisadores B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$) e D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) após os processos de calcinação à 400 °C sem injeção de O_2 e com injeção de O_2 no sistema.



Fonte: Próprio autor.

Os materiais obtidos foram utilizados na reação de Fenton a fim de avaliar sua eficiência na catálise do processo, bem como analisar como o parâmetro estudado afeta o sistema. As Figuras 6 e 7 apresentam o decaimento da concentração de corante em função do tempo de reação para as composições B e D respectivamente.

Figura 6 - Decaimento da concentração do corante AS em função do tempo de reação (120 min) para os catalisadores B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$) obtidos pelos processos de calcinação à 400 °C sem injeção de O_2 e com injeção de O_2 no sistema.

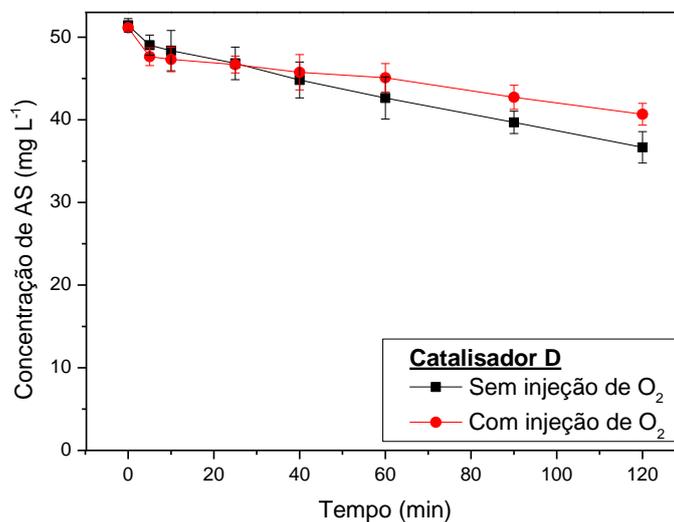


Fonte: Próprio autor.

É possível observar que para o catalisador B, que contém 60% de ferro em sua composição, a concentração do corante decai de maneira bastante significativa nos primeiros 5 minutos de reação, independente do procedimento utilizado no processo de calcinação dos catalisadores. No entanto, o material preparado com a injeção de O_2 no sistema apresentou uma redução da concentração do corante um pouco maior, onde a concentração final de AS foi de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ representando uma redução de 95% da concentração inicial, enquanto que para o outro catalisador, a concentração foi de $5,2 \text{ mg L}^{-1}$ equivalendo uma redução final de 90%.

Já para o catalisador D, que contém 20% de ferro em sua composição, o decaimento da concentração de AS foi mais lento, independente da variação do parâmetro avaliado. Para essa composição catalítica, o material preparado sem a injeção de O_2 apresentou uma redução da concentração do poluente um pouco maior, sendo a concentração final de AS de $36,7 \text{ mg L}^{-1}$ equivalendo a redução de 27,81%. Para o outro catalisador a concentração final foi de $40,7 \text{ mg L}^{-1}$ e a redução de 19,54%. A degradação do cromóforo para essa composição catalítica foi inferior à composição B, o que pode ser justificado pela menor concentração de ferro no material.

Figura 7 - Decaimento da concentração de AS em função do tempo de reação (120 min) para os catalisadores D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) obtidos pelos processos de calcinação à 400 °C sem injeção de O_2 e com injeção de O_2 no sistema.



Fonte: Próprio autor.

Com o objetivo de avaliar, além da eficiência dos materiais catalíticos, a sua estabilidade, foram realizadas reações consecutivas. As Tabelas 7 e 8 apresentam a eficiência dos materiais catalíticos obtidos sem a injeção de O_2 durante o procedimento e os obtidos com a injeção de O_2 , respectivamente.

Tabela 7 - Eficiência (%) dos catalisadores B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$) e D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) calcinados à 400 °C sem a injeção de O_2 no sistema na degradação do cromóforo do corante AS.

Catalisador	Composição Catalítica	Eficiência (%)		
		1ª Reação	2ª Reação	3ª Reação
B	$\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$	90,03	7,85	2,81
D	$\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$	27,81	2,71	4,08

Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 - Eficiência (%) dos catalisadores B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}) e D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}) calcinados à 400 °C com a injeção de O₂ no sistema na degradação do cromóforo do corante AS.

Catalisador	Composição Catalítica	Eficiência (%)		
		1ª Reação	2ª Reação	3ª Reação
B	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}	94,95	1,03	2,76
D	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}	19,58	0,84	0,81

Fonte: Próprio autor.

Os resultados, em termos de estabilidade dos catalisadores, foram bem similares. De maneira geral, independente do procedimento de preparação adotado, os catalisadores vão sendo desativados após a primeira reação, o que é demonstrado pela baixa eficiência a partir da segunda reação. Essa redução drástica da eficiência dos materiais pode ser justificada pela perda significativa de massa após a realização das reações, que é maior para os catalisadores que apresentam um percentual maior de ferro em sua composição e se mostrou mais acentuada nos materiais preparados sem a injeção de O₂ durante o processo de calcinação. A perda da massa foi comprovada através da pesagem dos catalisadores após a reação. As Tabelas 9 e 10 mostram a redução da massa dos catalisadores após as reações para os materiais preparados sem injeção e com injeção de O₂ respectivamente.

Tabela 9 - Redução da massa dos catalisadores B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}) e D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}) calcinados à 400 °C sem injeção de O₂ no sistema após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador	Composição Catalítica	Redução da massa dos catalisadores
		após as reações (%)
B	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}	48,6
D	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}	13,15

Fonte: Próprio autor.

Tabela 10 - Redução da massa dos catalisadores B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}) e D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}) calcinados à 400 °C com injeção de O₂ no sistema após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador	Composição Catalítica	Redução da massa dos catalisadores após as reações (%)
B	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}	23,58
D	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}	12,13

Fonte: Próprio autor.

A perda de massa é um indicativo de que o processo catalítico ocorre devido à presença de ferro lixiviado em solução e não por processo de adsorção do peróxido. De fato, foi verificado através de análise de ferro realizada ao final de cada reação que há lixiviação de ferro para a fase aquosa, sendo de maneira semelhante à perda de massa, maior para os materiais preparados sem a injeção de O₂. Esse resultado justifica a redução da eficiência dos catalisadores a partir da segunda reação, uma vez que com pouco ferro disponível no material, a reação acontece em menor escala. A presença de ferro em solução é um indicativo também de que parte do processo de remoção de cor acontece pelo processo Fenton homogêneo, segundo a reação apresentada na equação 36, onde os radicais hidroxila são os responsáveis pela degradação da cor do poluente.



As Tabelas 11 e 12 apresentam a concentração de ferro ao final de cada reação para os catalisadores calcinados sem a injeção e com a injeção de O₂ respectivamente.

Tabela 11 - Concentração de ferro em solução ao final de cada reação para os catalisadores B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}) e D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}) calcinados à 400 °C sem injeção de O₂ no sistema.

Catalisador	Composição Catalítica	Concentração de ferro ao final da reação (mg L ⁻¹)		
		1 ^a Reação	2 ^a Reação	3 ^a Reação
B	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}	22,05	0,25	0,12
D	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}	1,65	0,24	0,20

Fonte: Próprio autor.

Tabela 12 - Concentração de ferro em solução ao final de cada reação para os catalisadores B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}) e D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}) calcinados à 400 °C com injeção de O₂ no sistema.

Catalisador	Composição Catalítica	Concentração de ferro ao final da reação (mg L ⁻¹)		
		1 ^a Reação	2 ^a Reação	3 ^a Reação
B	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}	9,22	0,17	0,20
D	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}	1,46	0,21	0,23

Fonte: Próprio autor.

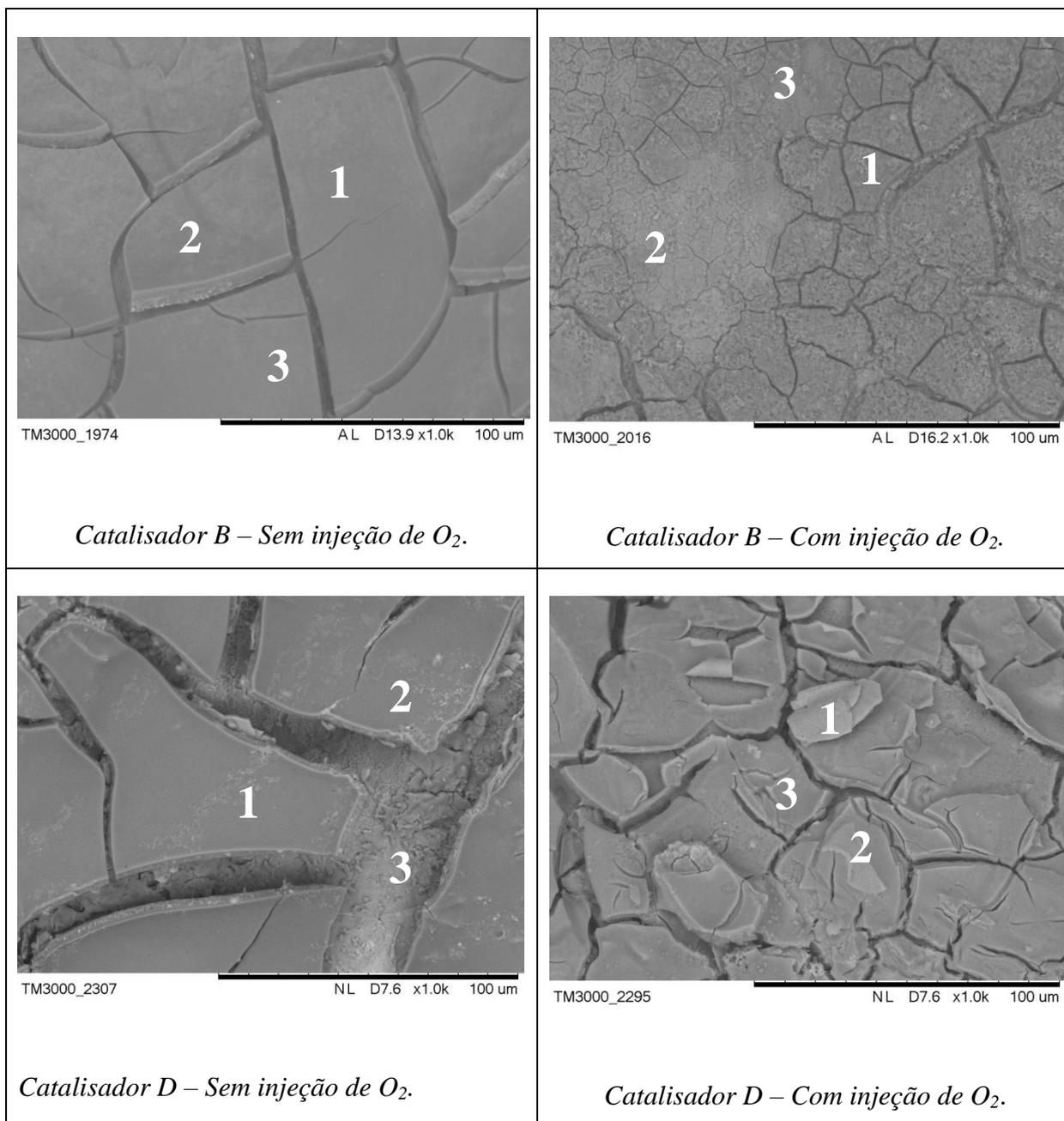
Huang e Huang (2008), que utilizaram óxidos de ferro suportados em sílica e Martins e seus colaboradores (2010), que utilizaram materiais a base de Fe e Mn (Fe-Mn-O) e a base de Fe e Ce (Fe-Ce-O) como catalisadores da reação de Fenton, relataram lixiviação de ferro para a fase aquosa e concluíram que nesses sistemas os processos Fenton homogêneo e heterogêneo acontecem simultaneamente. Segundo Ignachewski e seus colaboradores (2010), que utilizaram uma peneira molecular 4A modificada com Fe³⁺, a atividade catalítica pode estar associada à gradual lixiviação de ferro para a fase aquosa, uma vez que observaram a redução de 0,94 % para 0,4% da concentração de ferro na superfície da peneira após o terceiro estudo de degradação, observando também a partir daí, diminuição da eficiência do catalisador.

Foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados foram bem similares para as duas composições e para os dois procedimentos de

preparação utilizados. Os catalisadores apresentaram uma superfície prioritária descrita como barro-rachado, conforme apresentado na Figura 8. No entanto, os catalisadores obtidos sem injeção de O_2 no sistema durante a calcinação apresentaram placas maiores. A estrutura barro-rachado é resultante das diferentes pressões mecânicas dentro da camada de óxido decorrentes das diferenças no coeficiente de expansão térmica dos óxidos constituintes. Esse tipo de estrutura conduz a uma elevada área superficial, sendo uma característica de camadas de óxidos obtidas por decomposição térmica (LASSALI, 1995).

Os resultados obtidos encontram-se de acordo com a literatura, segundo a qual os catalisadores que possuem em sua composição dióxido de rutênio, são caracterizados por uma superfície com fissuras e micro rachaduras (estrutura barro-rachado) e eletrodos que, juntamente com dióxido de rutênio, contém dióxido de titânio apresentam superfície similar à de um eletrodo contendo apenas RuO_2 (LASSALI, 1995).

Figura 8 - Imagens obtidas por MEV dos catalisadores B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$) e D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) calcinados à 400 °C sem injeção de O_2 e com injeção de O_2 no sistema.



Fonte: Próprio autor.

Foram realizadas também análises por energia dispersiva de raios X (EDX), que permitem uma breve análise química qualitativa e semi-quantitativa das amostras. As Tabelas 13 a 16 apresentam os dados de EDX para os catalisadores B e D, conforme regiões demarcadas nas micrografias ilustradas na Figura 8. Os dados indicam que as superfícies obtidas não apresentam uniformidade quanto à composição. A presença dos átomos de S, C e

Cl mostram que não houve uma decomposição térmica completa dos precursores. É possível observar que a composição B é rica em Fe e que na composição D prevalece o Ti semelhante à composição nominal.

Tabela 13 - Dados obtidos por EDX do catalisadores B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}) calcinado à 400 °C sem injeção de O₂ no sistema.

Catalisador B – Sem injeção de O₂						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	0,616	Ru	1,089	Ru	-
	Ti	2,111	Ti	2,050	Ti	1,826
	Fe	7,036	Fe	6,650	Fe	7,138
	O	67,311	O	67,193	O	67,079
	C	13,648	C	14,243	C	15,584
	S	9,278	S	8,774	S	8,374

Fonte: Próprio autor.

Tabela 14 - Dados obtidos por EDX do catalisador B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}) calcinado à 400 °C com injeção de O₂ no sistema.

Catalisador B – Com injeção de O₂						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	2,082	Ru	5,241	Ru	1,820
	Ti	2,921	Ti	2,587	Ti	10,658
	Fe	9,629	Fe	7,737	Fe	5,434
	O	79,266	O	80,580	O	78,390
	S	6,103	S	3,856	S	3,696

Fonte: Próprio autor.

Tabela 15 - Dados obtidos por EDX do catalisadores D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}) calcinado à 400 °C sem injeção de O₂ no sistema.

Catalisador D – Sem injeção de O₂						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	1,035	Ru	1,330	Ru	2,162
	Ti	12,109	Ti	25,724	Ti	16,698
	Fe	1,379	Fe	4,497	Fe	3,929
	O	78,415	O	64,244	O	73,396
	S	5,637	S	4,204	S	3,815
	Cl	1,336	Cl	-	Cl	-
	At	0,088	At	-	At	-

Fonte: Próprio autor.

Tabela 16 - Dados obtidos por EDX do catalisador D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}) calcinado à 400 °C com injeção de O₂ no sistema.

Catalisador D – Com injeção de O₂						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	2,609	Ru	2,646	Ru	2,011
	Ti	14,279	Ti	18,740	Ti	18,799
	Fe	3,333	Fe	4,397	Fe	4,717
	O	74,832	O	70,632	O	68,706
	S	3,900	S	3,585	S	5,767
	Cl	1,047	Cl	-	Cl	-

Fonte: Próprio autor.

Foi verificado que a injeção de O₂ durante o processo de calcinação dos catalisadores não afetou o material de maneira significativa quanto à eficiência catalítica e ao aumento da estabilidade, apesar das alterações morfológicas na superfície dos eletrodos (alteração da espessura das fissuras da estrutura barro-rachado). Assim, por não haver justificativas para o uso da injeção de O₂ durante o procedimento de preparação dos materiais, o que aumentaria os custos envolvidos com a sua obtenção, a metodologia de preparação dos catalisadores sem injeção de O₂ foi adotada como padrão, sendo a utilizada para a preparação das demais composições catalíticas.

5.2 Análise da composição catalítica

Essa análise também foi realizada em duplicata. O procedimento de calcinação foi realizado a uma temperatura de 400 °C, sendo também de aproximadamente 20 mg a massa teórica de óxidos depositada. Conforme discutido no item 5.1, o procedimento padrão de preparação dos catalisadores é sem injeção de O₂ durante o processo de decomposição térmica. As massas experimentais dos catalisadores são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Massas experimentais obtidas para os catalisadores A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}), B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}), C (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,3}Fe_{0,4}), D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}), E (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,6}Fe_{0,1}) e F (Ti/Ti_{0,3}Fe_{0,7}) após o processo de calcinação à 400 °C sem injeção de O₂ no sistema.

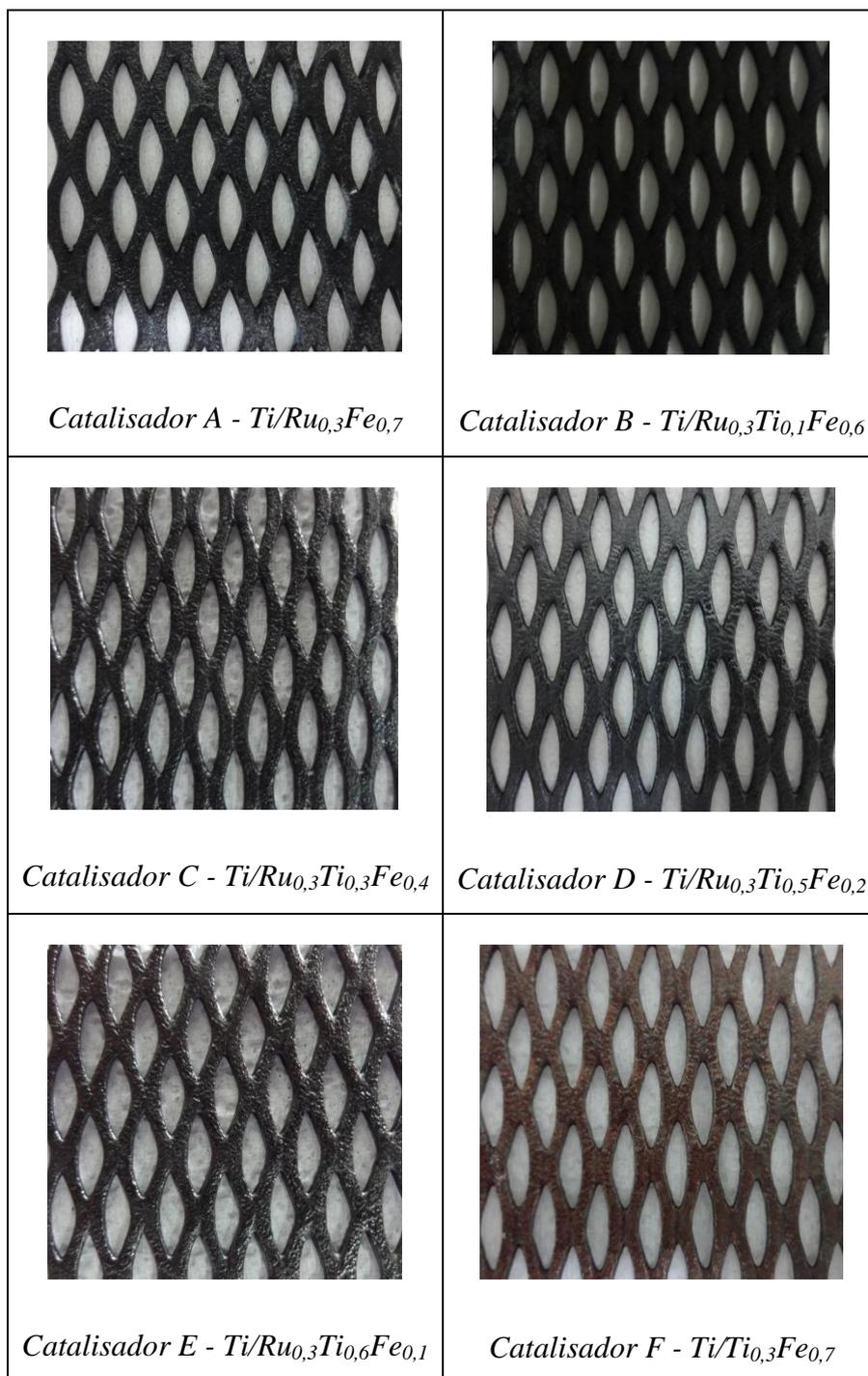
Catalisador	Composição Catalítica	Massa experimental (mg)
A	Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}	22,8
		23,8
B	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}	25,1
		25,8
C	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Fe _{0,4}	20,6
		21,0
D	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}	19,4
		19,4
E	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,6} Fe _{0,1}	20,3
		19,2
F	Ti/Ti _{0,3} Fe _{0,7}	20,7
		22,1

Fonte: Próprio autor.

Os catalisadores com composição ternária apresentaram um aspecto bastante similar, no entanto, os catalisadores com composição binária fugiram um pouco do padrão. A composição A obteve uma coloração um pouco mais escura que as demais e a composição F, uma coloração mais clara com leve tom avermelhado, possivelmente devido a elevada

concentração de óxido de ferro. A Figura 9 mostra fotografias dos catalisadores após o processo de calcinação.

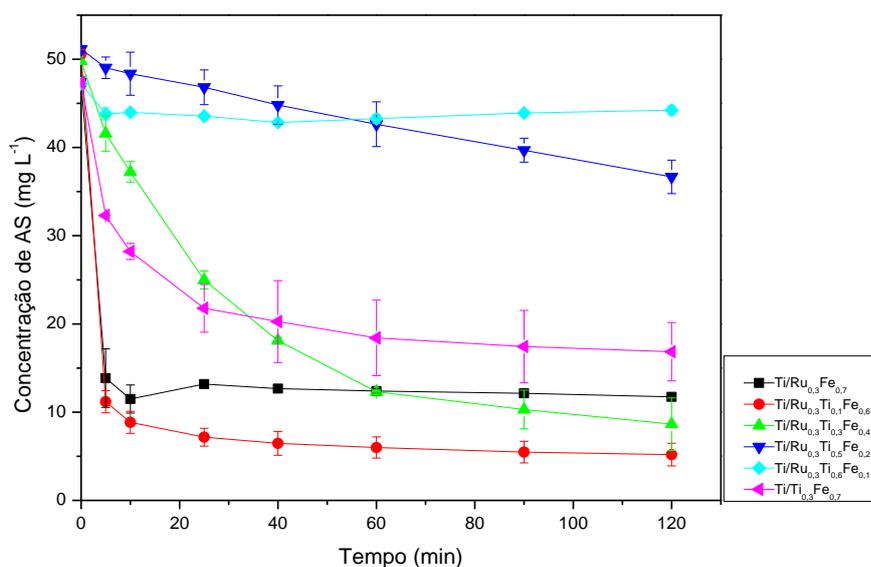
Figura 9 - Fotografias dos catalisadores A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$), B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$), C ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,4}$), D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$), E ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Fe}_{0,1}$) e F ($\text{Ti/Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) após o processo de calcinação à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema.



Fonte: Próprio autor.

Os catalisadores foram utilizados na reação de Fenton a fim de verificar qual é a composição mais eficiente e estável. A Figura 10 apresenta o decaimento da concentração de AS em função do tempo para as seis composições catalíticas.

Figura 10 - Decaimento da concentração de AS em função do tempo de reação (120 min) para os catalisadores A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$), B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$), C ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,4}$), D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$), E ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Fe}_{0,1}$) e F ($\text{Ti/Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinados à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema.



Fonte: Próprio autor.

É possível observar que os catalisadores que apresentaram o decaimento mais significativo nos primeiros cinco minutos de reação são os que possuem mais ferro em sua composição, A (70%) e B (60%). No entanto, a reação para esses dois materiais praticamente cessa após 10 minutos. A composição B apresentou a maior degradação do cromóforo, onde a concentração de AS ao final do processo foi de $5,2 \text{ mg L}^{-1}$, seguida da composição C (40% de Fe) com $8,64 \text{ mg L}^{-1}$ de corante. Em contrapartida, os catalisadores com menos ferro em sua composição, D (20%) e E (10%) foram os menos eficientes, a concentração final de corante foram $36,67 \text{ mg L}^{-1}$ e $44,22 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Apesar das composições binárias A (70% de Fe) e F (70% de Fe) não terem sido as mais eficientes, foram as que apresentaram maior estabilidade, conforme mostrado na Tabela 18. Esses catalisadores tiveram atividade

catalítica na segunda reação consecutiva, com eficiência em torno de 30%, enquanto que para as composições ternárias a maior eficiência foi de 7,85%.

Tabela 18 - Eficiência (%) dos catalisadores A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}), B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}), C (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,3}Fe_{0,4}), D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}), E (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,6}Fe_{0,1}) e F (Ti/Ti_{0,3}Fe_{0,7}) calcinados à 400 °C sem injeção de O₂ no sistema na degradação do cromóforo do corante AS.

Catalisador	Composição Catalítica	Eficiência (%)		
		1ª Reação	2ª Reação	3ª Reação
A	Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}	75,41	32,16	6,55
B	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}	90,03	7,85	2,81
C	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Fe _{0,4}	80,13	3,61	0,55
D	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}	27,81	2,71	4,08
E	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,6} Fe _{0,1}	3,53	0	0
F	Ti/Ti _{0,3} Fe _{0,7}	60,39	27,26	5,39

Fonte: Próprio autor.

O catalisador F teve a maior perda de massa após as reações consecutivas, seguido do catalisador A, com 67,51% e 56,65% respectivamente, conforme mostrado na Tabela 19. Foram também as composições que apresentaram a maior lixiviação de ferro para a fase aquosa ao final da primeira reação, com uma concentração de 26,91 mg L⁻¹ para o catalisador A e 22,38 mg L⁻¹ para o catalisador F. A Tabela 20 mostra a concentração de ferro ao final de cada reação para os seis catalisadores estudados.

Tabela 19 - Redução da massa dos catalisadores A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}), B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}), C (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,3}Fe_{0,4}), D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}), E (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,6}Fe_{0,1}) e F (Ti/Ti_{0,3}Fe_{0,7}) calcinados à 400 °C sem injeção de O₂ no sistema após 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador	Composição Catalítica	Redução da massa dos catalisadores
		após as reações (%)
A	Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}	56,65
B	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}	48,60
C	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Fe _{0,4}	51,19
D	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}	13,15
E	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,6} Fe _{0,1}	3,81
F	Ti/Ti _{0,3} Fe _{0,7}	67,51

Fonte: Próprio autor.

Tabela 20 - Concentração de ferro em solução ao final de cada reação para os catalisadores A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}), B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}), C (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,3}Fe_{0,4}), D (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Fe_{0,2}), E (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,6}Fe_{0,1}) e F (Ti/Ti_{0,3}Fe_{0,7}) calcinados à 400 °C sem injeção de O₂ no sistema.

Catalisador	Composição Catalítica	Concentração de ferro ao final da reação (mg L ⁻¹)		
		1ª Reação	2ª Reação	3ª Reação
A	Ti/Ru _{0,3} Fe _{0,7}	26,91	0,32	0,14
B	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Fe _{0,6}	22,05	0,25	0,12
C	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Fe _{0,4}	10,15	0,26	0,11
D	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Fe _{0,2}	1,65	0,24	0,20
E	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,6} Fe _{0,1}	0,17	0,05	0,07
F	Ti/Ti _{0,3} Fe _{0,7}	22,39	0,39	0,12

Fonte: Próprio autor.

A alta lixiviação de ferro apresentada pelos catalisadores após a primeira reação justifica a baixa eficiência nas reações posteriores, indicando também que parte da degradação do cromóforo do corante acontece pela reação de Fenton homogênea. Isso explicaria o fato das composições binárias com 70% de ferro ter sido menos eficientes que as composições ternárias que possuem concentração de ferro inferior. O excesso de íons ferrosos em solução associado ao excesso de peróxido de hidrogênio ($[H_2O_2]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$), podem ter funcionado como agentes sequestrantes do radical hidroxila, reduzindo a eficiência do processo, conforme as equações 15 a 19 apresentadas no item 3.4.1.1.6 (revisão bibliográfica – reação de Fenton).

No entanto, mesmo após a grande diminuição de ferro presente nos catalisadores A e F, os mesmos tiveram ainda uma eficiência de 30 %. Esse resultado sugere que a degradação do cromóforo acontece também pelo processo Fenton heterogêneo. Assim, é provável que os processos homogêneo e heterogêneo ocorram simultaneamente.

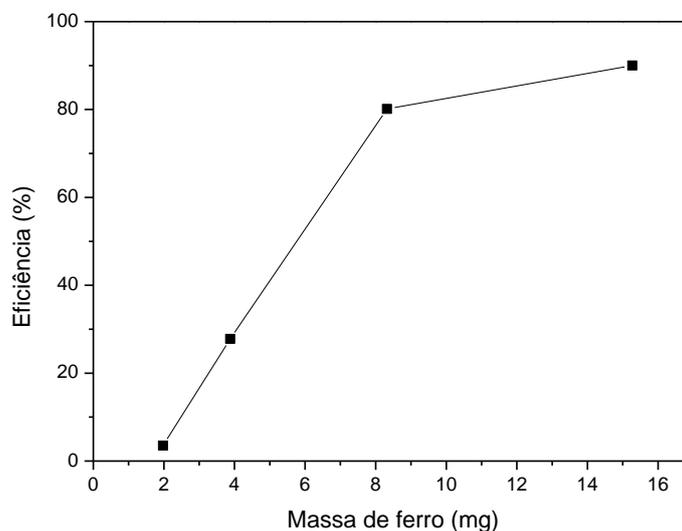
O esperado para essas composições catalíticas eram eficiências também em torno de 30% na 3ª reação consecutiva, uma vez que os resultados sugerem que esse percentual de oxidação do corante é referente à contribuição do processo heterogêneo, no entanto, são observadas eficiências de 6,55% para o catalisador A e 5,39 para o catalisador F. A justificativa mais provável é que a desativação desses catalisadores ocorreu devido à indisponibilidade dos sítios ativos desses materiais e não pela ausência de ferro em suas superfícies devido à lixiviação.

Os mecanismos envolvidos no processo heterogêneo ainda não foram suficientemente detalhados e ainda apresentam muitas controvérsias entre os pesquisadores da área. Kwan e Voelker (2003) propuseram que as reações ocorrem na superfície do catalisador de maneira análoga às reações que acontecem no processo Fenton homogêneo, conforme as equações 37 a 39.



Foi verificada para as composições ternárias uma relação linear entre a massa de ferro (mg) presente no catalisador e a eficiência na degradação do cromóforo do AS. No entanto, a linearidade é observada apenas na faixa de 2 a 8 mg de ferro, conforme apresentado na Figura 11.

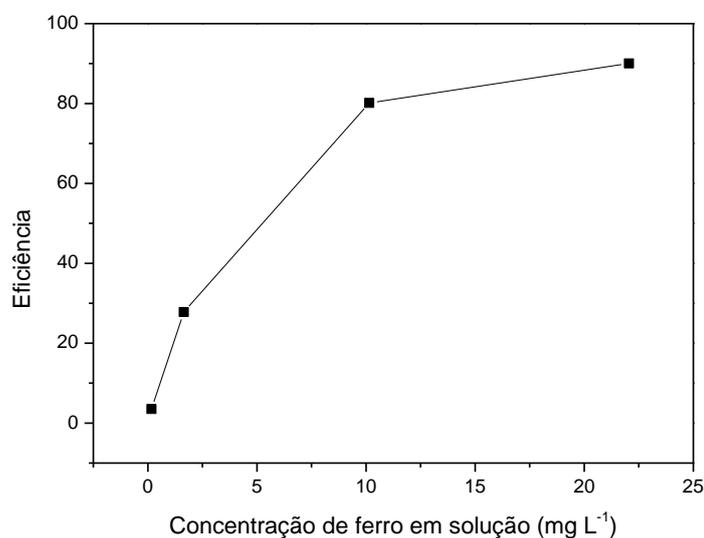
Figura 11 - Eficiência da reação (%) em função da massa de ferro (mg) nos catalisadores ternários B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$), C ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,4}$), D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) e E ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Fe}_{0,1}$) calcinados à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema.



Fonte: Próprio autor.

Para a concentração de ferro em solução, não foi observada uma linearidade com a eficiência das reações para as composições ternárias. No entanto, a eficiência da reação é aumentada quando há uma maior concentração de ferro em solução, conforme mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Eficiência da reação (%) em função da concentração de ferro em solução (mg L^{-1}) dos catalisadores ternários B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$), C ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,4}$), D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) e E ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Fe}_{0,1}$) calcinados à $400\text{ }^\circ\text{C}$ sem injeção de O_2 no sistema.



Fonte: Próprio autor.

Foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após as reações. As micrografias obtidas antes das reações foram bem similares para todas as composições, onde a superfície prioritária apresentada foi a de barro-rachado. Já para as micrografias obtidas após as reações, é observado que para as composições com concentrações maiores de ferro (A, B, C e F), a superfície fica mais homogênea e menos porosa, apresentando uma estrutura de barro-rachado mais sutil. Para as composições D e E, que possuem as menores concentrações de ferro, as alterações são mais discretas, permanecendo a característica de barro-rachado. As micrografias são apresentadas nas Figuras 13 a 18.

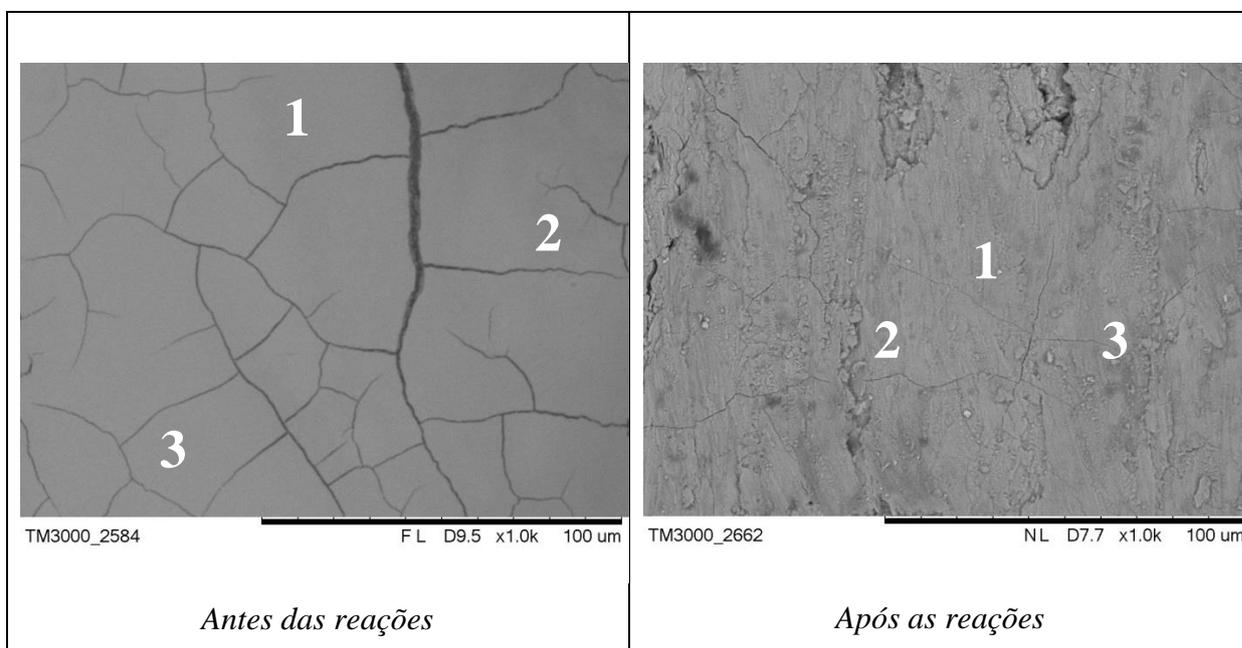
Foram realizadas também análises por energia dispersiva de raios X (EDX) antes e após as reações, para avaliar de que forma a composição da superfície catalítica é afetada. As Tabelas 21 a 32 apresentam os dados de EDX para os catalisadores, conforme regiões demarcadas nas micrografias ilustradas nas figuras 13 a 18.

Os dados indicam que as superfícies obtidas não apresentam uniformidade quanto à composição. A presença de átomos de S e C na superfície do catalisador B e de átomos de S e Cl na superfície do catalisador D indicam que não houve decomposição térmica completa para

esses materiais. Após as reações, de maneira geral, há um decréscimo significativo na massa de ferro dos catalisadores, justificando a desativação dos catalisadores ternários avaliados. Em contrapartida, há um aumento de titânio, o que ocorre devido ao suporte catalítico utilizado.

Para a composição F (Ti/Ti_{0,3}Fe_{0,7}), foram detectados traços de rutênio, o que pode ser justificado pelo reaproveitamento de ADEs desativados. Durante o processo de limpeza é provável que as camadas de óxidos existentes não tenham sido removidas completamente.

Figura 13 - Imagens obtidas por MEV do catalisador A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}) calcinado à 400 °C sem injeção de O₂ antes e após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 21 - Dados obtidos por EDX do catalisador A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}) calcinado à 400 °C sem injeção de O₂ antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador A – Antes das reações						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	1,243	Ru	1,359	Ru	1,418
	Ti	6,176	Ti	1,981	Ti	5,752
	Fe	39,182	Fe	45,330	Fe	39,599
	O	53,399	O	51,330	O	53,230

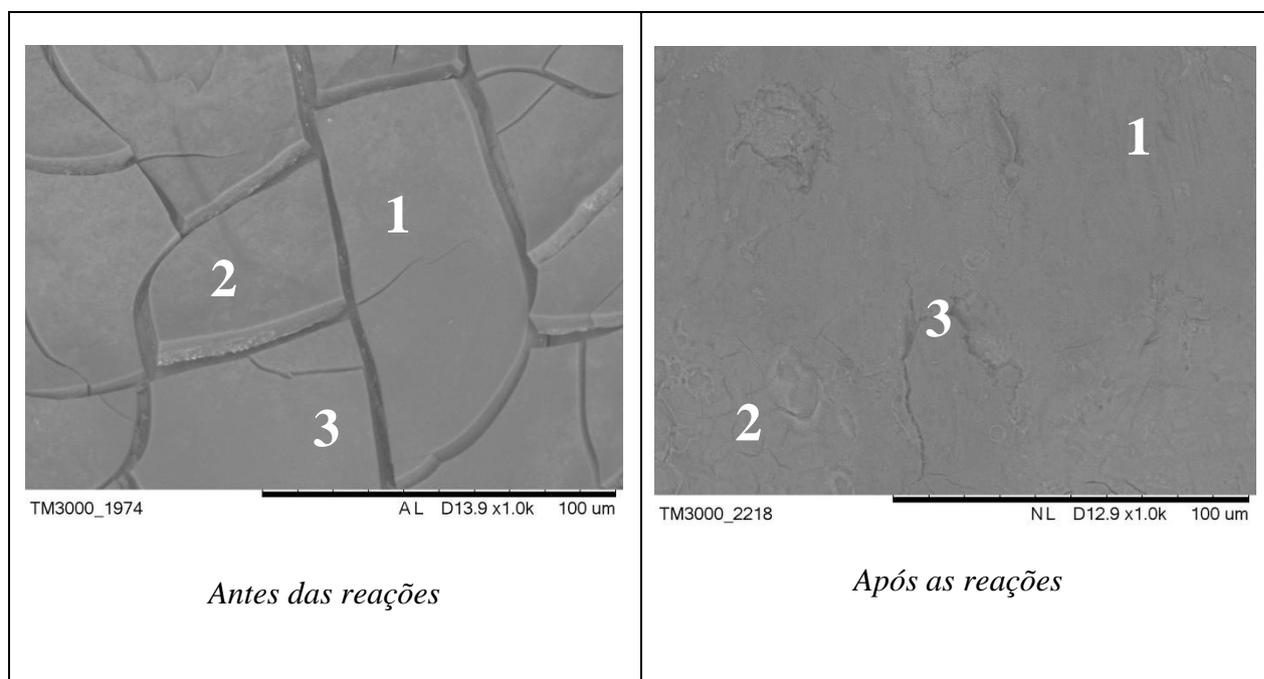
Fonte: Próprio autor.

Tabela 22 - Dados obtidos por EDX do catalisador A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}) calcinado à 400 °C sem injeção de O₂ após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador A – Após as reações						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Massa (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Massa (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Massa (%)</i>
	Ru	0,529	Ru	0,322	Ru	0,766
	Ti	29,219	Ti	31,091	Ti	30,167
	Fe	5,511	Fe	2,961	Fe	3,792
	O	64,741	O	65,626	O	65,275

Fonte: Próprio autor.

Figura 14 - Imagens obtidas por MEV do catalisador B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 antes e após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 23 - Dados obtidos por EDX do catalisador B ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador B – Antes das reações						
Região	1		2		3	
	Elemento	Átomos (%)	Elemento	Átomos (%)	Elemento	Átomos (%)
	Ru	0,616	Ru	1,089	Ru	-
	Ti	2,111	Ti	2,050	Ti	1,826
	Fe	7,036	Fe	6,650	Fe	7,138
	O	67,311	O	67,193	O	67,079
	C	13,648	C	14,243	C	15,584
	S	9,278	S	8,774	S	8,374

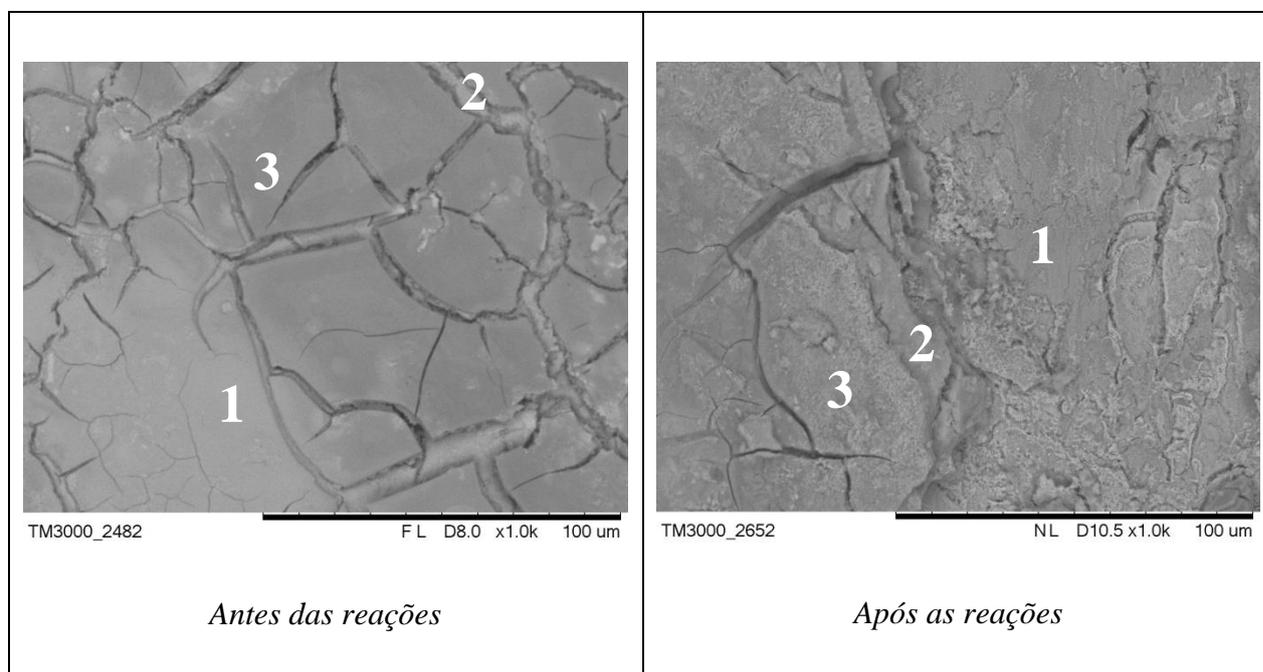
Fonte: Próprio autor.

Tabela 24 - Dados obtidos por EDX do catalisador B (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,1}Fe_{0,6}) calcinado à 400 °C sem injeção de O₂ após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador B – Após as reações						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	0,944	Ru	5,246	Ru	2,382
	Ti	27,480	Ti	8,653	Ti	27,449
	Fe	3,431	Fe	5,197	Fe	5,143
	O	68,145	O	79,425	O	65,026
	C	-	C	-	C	-
	S	-	S	1,478	S	-

Fonte: Próprio autor.

Figura 15 - Imagens obtidas por MEV do catalisador C (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,3}Fe_{0,4}) calcinado à 400 °C sem injeção de O₂ antes e após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 25 - Dados obtidos por EDX do catalisador C (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,3}Fe_{0,4}) calcinado à 400 °C sem injeção de O₂ antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador C – Antes das reações						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	1,990	Ru	6,181	Ru	3,502
	Ti	11,477	Ti	8,304	Ti	14,219
	Fe	30,297	Fe	29,818	Fe	24,294
	O	56,236	O	55,697	O	57,985

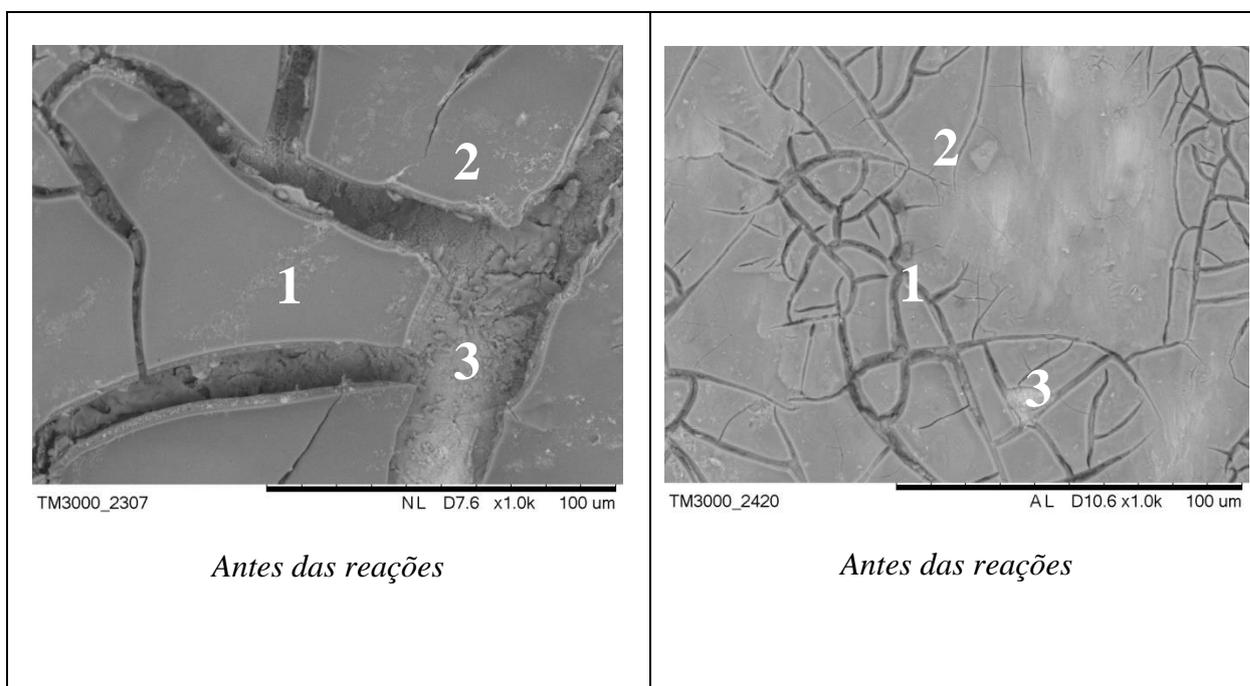
Fonte: Próprio autor.

Tabela 26 - Dados obtidos por EDX do catalisador C (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,3}Fe_{0,4}) calcinado à 400 °C sem injeção de O₂ após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador C – Após as reações						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos(%)</i>
	Ru	1,708	Ru	13,715	Ru	13,665
	Ti	29,297	Ti	11,295	Ti	12,324
	Fe	3,919	Fe	15,914	Fe	14,433
	O	65,076	O	59,076	O	59,578

Fonte: Próprio autor.

Figura 16 - Imagens obtidas por MEV do catalisador D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 antes e após da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 27 - Dados obtidos por EDX do catalisador D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador D – Antes das reações						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	1,035	Ru	1,330	Ru	2,162
	Ti	12,109	Ti	25,724	Ti	16,698
	Fe	1,379	Fe	4,497	Fe	3,929
	O	78,415	O	64,244	O	73,396
	S	5,637	S	4,204	S	3,815
	Cl	1,336	Cl	-	Cl	-
	At	0,088	At	-	At	-

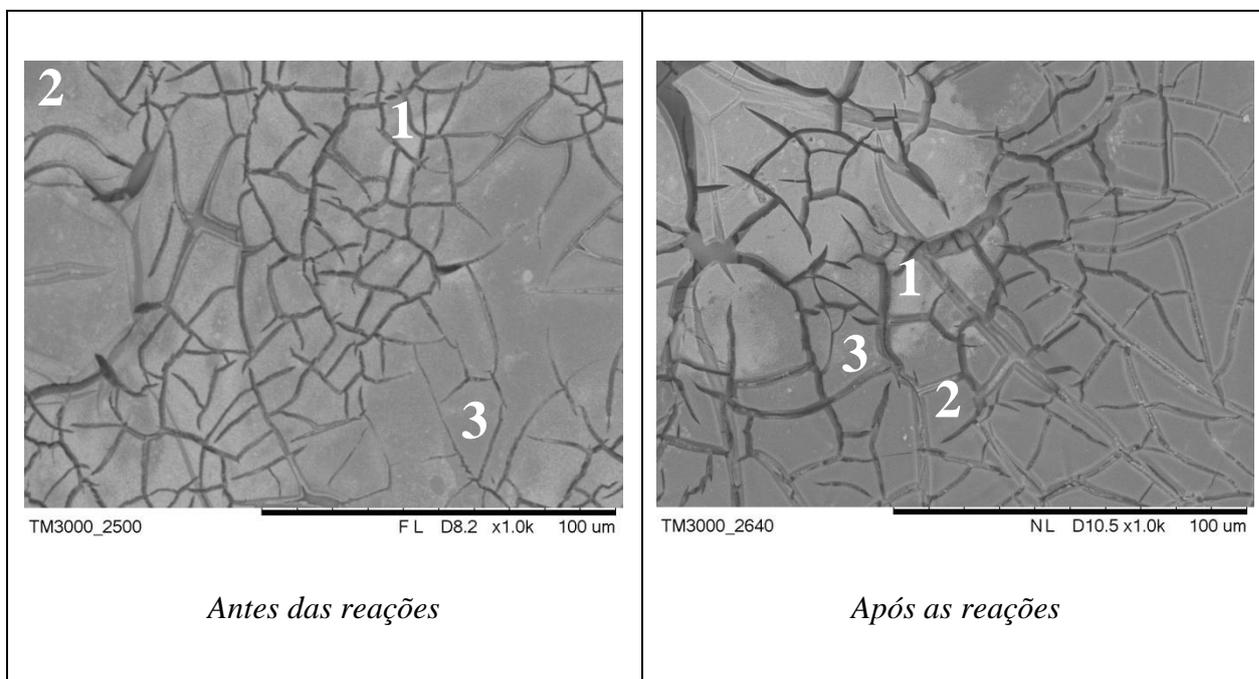
Fonte: Próprio autor.

Tabela 28 - Dados obtidos por EDX do catalisador D ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador D – Após as reações						
Região	1		2		3	
	Elemento	Átomos (%)	Elemento	Átomos (%)	Elemento	Átomos (%)
	Ru	2,071	Ru	1,000	Ru	0,815
	Ti	15,185	Ti	16,843	Ti	27,424
	Fe	3,897	Fe	2,357	Fe	2,517
	O	76,883	O	78,373	O	68,449
	S	1,101	S	0,925	S	0,480
	Cl	0,567	Cl	0,502	Cl	-
	P	0,296	P	-	P	0,316

Fonte: Próprio autor.

Figura 17 - Imagens obtidas por MEV do catalisador E ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Fe}_{0,1}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 antes e após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 29 - Dados obtidos por EDX do catalisador E (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,6}Fe_{0,1}) calcinado à 400 °C sem injeção de O₂ antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador E – Antes das reações						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	16,644	Ru	7,597	Ru	5,091
	Ti	17,897	Ti	23,993	Ti	25,409
	Fe	2,348	Fe	4,514	Fe	5,523
	O	63,110	O	63,896	O	63,977

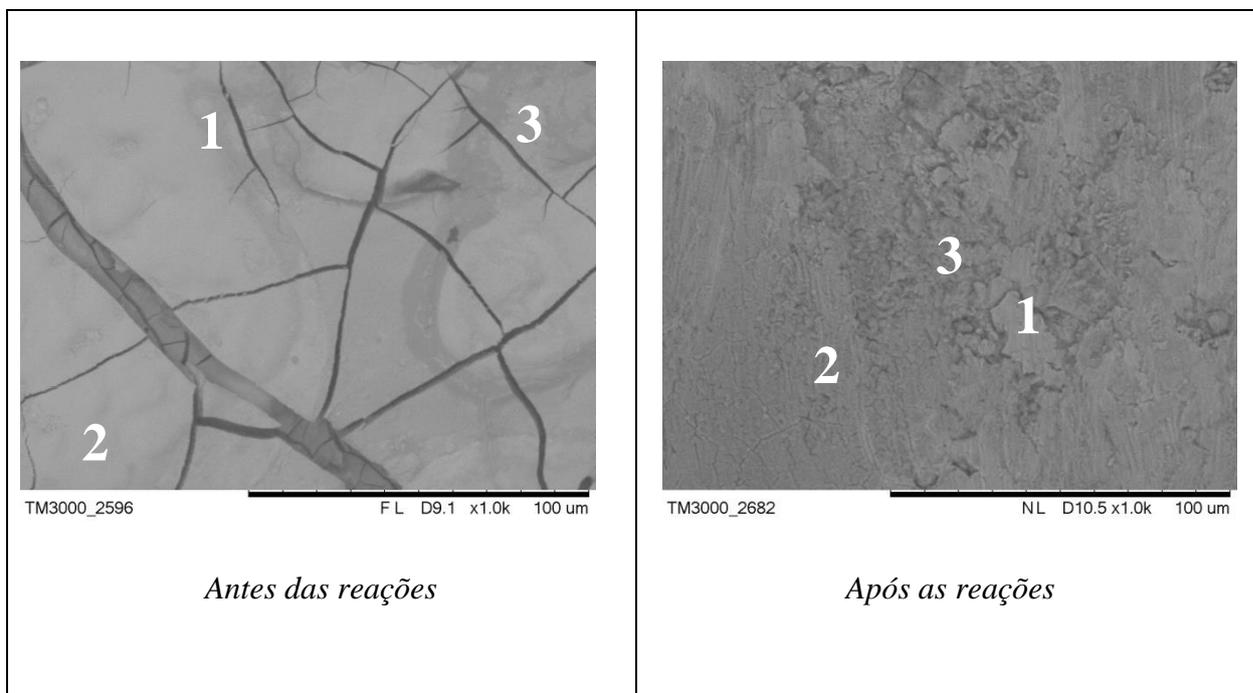
Fonte: Próprio autor.

Tabela 30 - Dados obtidos por EDX do catalisador E (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,6}Fe_{0,1}) calcinado à 400 °C sem injeção de O₂ após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador E – Após as reações						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	14,823	Ru	6,269	Ru	7,829
	Ti	19,187	Ti	25,333	Ti	24,398
	Fe	2,691	Fe	4,163	Fe	3,616
	O	63,299	O	64,234	O	64,157

Fonte: Próprio autor.

Figura 18 - Imagens obtidas por MEV do catalisador F ($\text{Ti/Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 antes e após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 31 - Dados obtidos por EDX do catalisador F ($\text{Ti/Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador F – Antes das reações						
Região	1		2		3	
	Elemento	Átomos (%)	Elemento	Átomos (%)	Elemento	Átomos (%)
	Ru	0,719	Ru	1,036	Ru	0,407
	Ti	12,832	Ti	10,888	Ti	14,470
	Fe	29,853	Fe	32,373	Fe	27,787
	O	56,596	O	55,703	O	57,337

Fonte: Próprio autor.

Tabela 32 - Dados obtidos por EDX do catalisador F (Ti/Ti_{0,3}Fe_{0,7}) calcinado à 400 °C sem injeção de O₂ após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador F – Após as reações						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	0,083	Ru	0,067	Ru	0,104
	Ti	31,852	Ti	27,383	Ti	29,032
	Fe	2,119	Fe	8,842	Fe	6,322
	O	65,947	O	63,708	O	64,542

Fonte: Próprio autor.

Foi verificada que a composição mais eficiente no tratamento do corante foi a ternária B (60% de Fe), com 90,03% de remoção de cor. No entanto, a composição binária A (70%), apesar de ter sido menos eficiente, com 75,41% da remoção de cor, se mostrou mais estável. Obteve uma eficiência de 32,16% na segunda reação, enquanto que o catalisador B obteve apenas 7,85%. Assim, a composição binária A foi a escolhida para os demais estudos realizados.

5.3 Análise da temperatura de calcinação

Essa análise também foi realizada em duplicata. A massa teórica de óxidos determinada também foi de 20 mg. Conforme discutido no item 5.2, a composição binária Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7} (catalisador A) foi escolhida para a realização desse estudo. As massas experimentais dos catalisadores são apresentadas na Tabela 33.

Tabela 33 - Massas experimentais obtidas para os catalisadores A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}) após os processos de calcinação à 400, 550 e 700 °C sem injeção de O₂ no sistema.

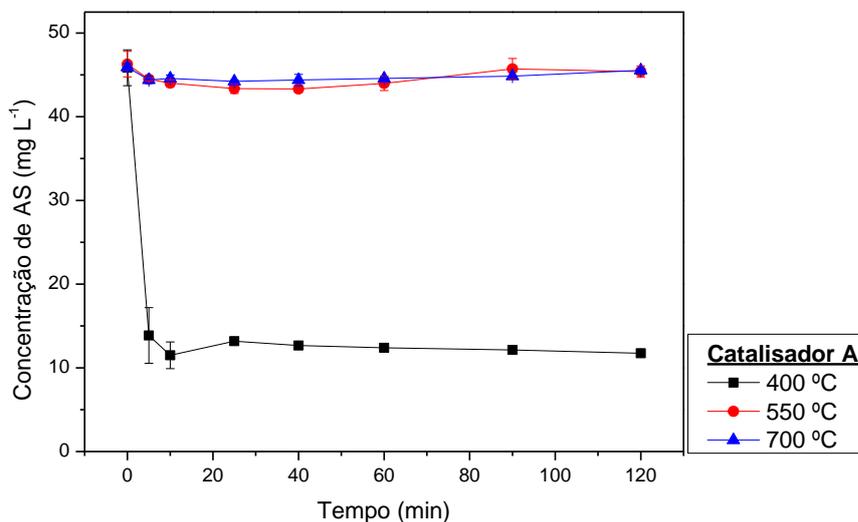
Temperatura (°C)	Massa experimental (mg)
400	22,8
	23,8
550	23,2
	22,9
700	51,7
	52,2

Fonte: Próprio autor.

É notória a discrepância entre a massa teórica e a massa experimental para os catalisadores calcinados a 700 °C. A temperatura utilizada afetou a massa de óxidos depositada, tendo um aumento da ordem de 30 mg após o procedimento de preparação. Esse efeito foi discreto em relação às outras temperaturas avaliadas.

Os catalisadores foram utilizados na reação de Fenton a fim de avaliar como a temperatura utilizada durante o processo de decomposição térmica afeta a eficiência e a estabilidade do material. A Figura 19 apresenta o decaimento da concentração de AS em função do tempo para os catalisadores estudados.

Figura 19 - Decaimento da concentração de AS em função do tempo de reação (120 min) para os catalisadores A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}) obtidos pelos processos de calcinação à 400, 550 e 700 °C sem injeção de O₂ no sistema.



Fonte: Próprio autor.

O aumento da temperatura de calcinação afetou de maneira desfavorável o material. Enquanto a concentração final de corante foi de 11,73 mg L⁻¹ para as reações realizadas com o catalisador preparado a 400 °C, os preparados a 550 e 700 °C, praticamente não apresentaram atividade catalítica.

Alguns pesquisadores relataram a diminuição da atividade catalítica de determinados materiais quando submetidos à calcinação a altas temperaturas. Nogueira (2010), que utilizou compostos de Fe e Mn como catalisadores da reação de Fenton, avaliou a eficiência dos materiais submetidos a 600, 700 e 800 °C de temperatura durante o processo de preparação. O material mais eficiente foi o calcinado a 600 °C.

Rossi e seus colaboradores (2012) avaliaram o efeito da temperatura de calcinação em catalisadores a base de Fe e Ce (Fe-Ce-O) propostos para a reação de Fenton. Foram testadas as temperaturas de 300, 600 e 1000 °C. O melhor desempenho foi o do material preparado a 300 °C. Análises de difração de raios X (DRX) indicaram que quanto maior a temperatura de calcinação, maior será a concentração de Fe³⁺ na superfície do material, o que justificaria o resultado obtido. Segundo Moura et al. (2005) e Costa et al. (2008), o Fe²⁺ é mais ativo no processo Fenton heterogêneo que o Fe³⁺.

Reações consecutivas foram realizadas com cada catalisador para avaliar a possibilidade de ativação dos materiais. No entanto, mesmo após 3 reações, as amostras preparadas a 550 e 700 °C (A-550 e A-700) não apresentaram atividade catalítica, conforme mostrado na Tabela 34.

Tabela 34 - Eficiência (%) dos catalisadores A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}) calcinados à 400, 550 e 700 °C sem injeção de O₂ no sistema na degradação do cromóforo do corante AS.

Temperatura de calcinação (°C)	Redução da concentração de AS (%)		
	1ª Reação	2ª Reação	3ª Reação
400	75,41	32,16	6,55
550	2,34	2,70	0
700	0,80	2,64	0

Fonte: Próprio autor.

Os materiais A-550 e A-700 também não apresentaram perda significativa de massa, assim como não foram detectadas concentrações expressivas de ferro em solução. As concentrações foram da ordem de 0,02 mg L⁻¹. As Tabelas 35 e 36 mostram os dados relativos a esses resultados.

Tabela 35 - Redução da massa (%) dos catalisadores A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}) calcinados à 400, 550 e 700 °C sem injeção de O₂ no sistema após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Temperatura de calcinação (°C)	Redução da massa do catalisador (%)
400	56,65
550	1,3
700	0,26

Fonte: Próprio autor.

Tabela 36 - Concentração de ferro em solução ao final de cada reação para os catalisadores A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}) calcinados à 400, 550 e 700 °C sem injeção de O₂ no sistema.

Temperatura de calcinação (°C)	Concentração de ferro ao final da reação (mg L ⁻¹)		
	1ª Reação	2ª Reação	3ª Reação
400	26,91	0,32	0,14
550	0,02	0,01	0,03
700	0,02	0,03	0,02

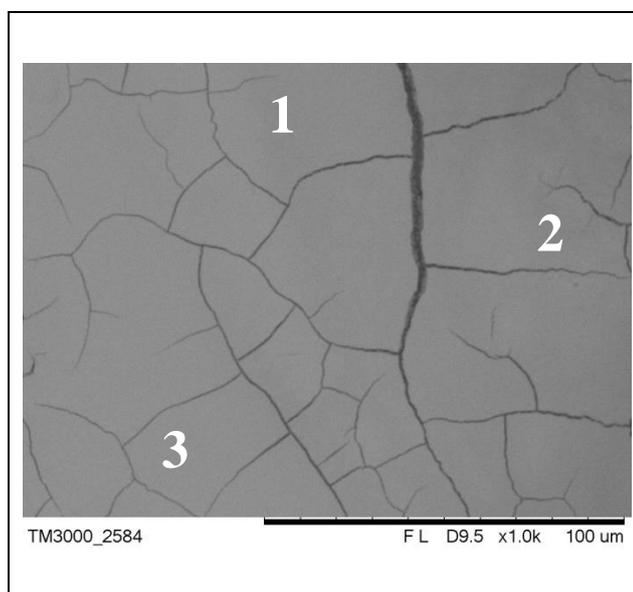
Fonte: Próprio autor.

As análises por MEV realizadas antes das reações mostram uma superfície prioritária de barro-rachado para o catalisador obtido a 400 °C. Para o material A-550 mostram uma superfície bastante heterogênea, pouco porosa, o que indica menor área superficial, e com característica de barro-rachado bastante discreta. Já para a amostra A-700, a superfície foi caracterizada por um aspecto homogêneo e pouco porosa. As micrografias são apresentadas nas Figuras 20 a 22.

Foram realizadas também análises por EDX antes das reações. As Tabelas 37 a 39 mostram os dados de EDX para os catalisadores, conforme regiões demarcadas nas micrografias ilustradas nas Figuras 20 a 22. Os dados indicam superfícies não uniformes quanto à composição e mostram que todos os catalisadores avaliados (calcinados à 400, 550 e 700 °C) apresentam ferro em suas superfícies, no entanto, o material calcinado à 400 °C apresenta uma maior proporção do metal.

Apesar das amostras A-550 e A-700 não terem apresentado atividade catalítica, os dados obtidos mostram que há ferro em suas superfícies. É possível que a forma de ferro disponível nesses materiais não seja passível de catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio nas condições de reação utilizadas.

Figura 20 - Imagens obtidas por MEV do catalisador A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.



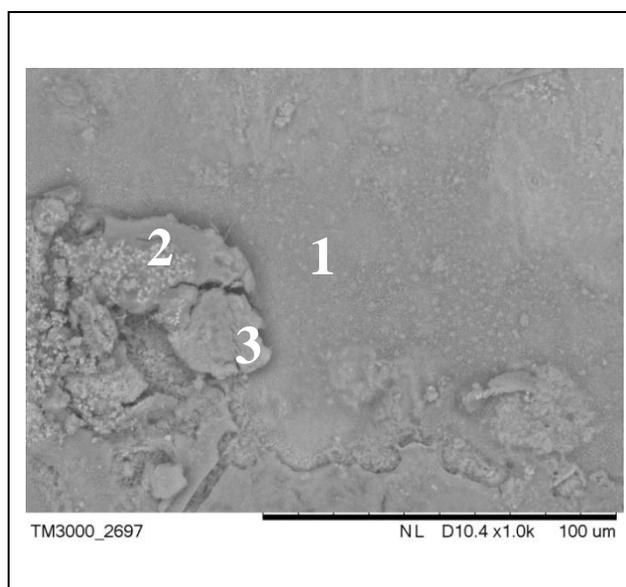
Fonte: Próprio autor.

Tabela 37 - Dados obtidos por EDX do catalisador A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador A – 400 °C						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	1,243	Ru	1,359	Ru	1,418
	Ti	6,176	Ti	1,981	Ti	5,752
	Fe	39,182	Fe	45,330	Fe	39,599
	O	53,399	O	51,330	O	53,230

Fonte: Próprio autor.

Figura 21 - Imagens obtidas por MEV do catalisador A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinado à 550 °C sem injeção de O_2 no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.



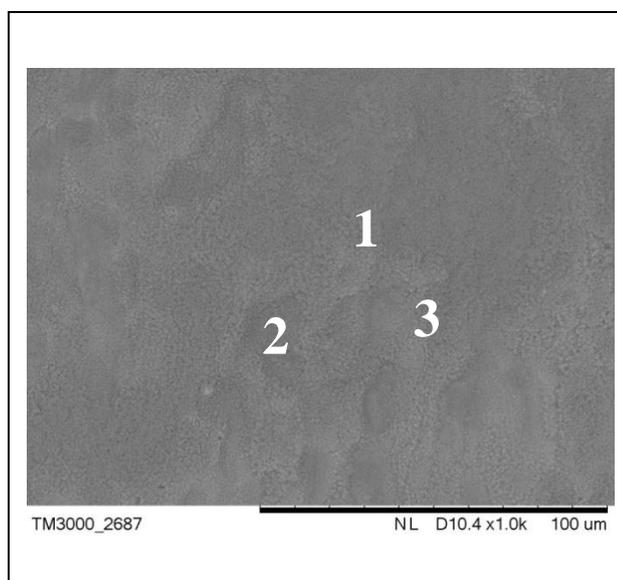
Fonte: Próprio autor.

Tabela 38 - Dados obtidos por EDX do catalisador A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinado à 550 °C sem injeção de O_2 no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador A – 550 °C						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	3,835	Ru	11,305	Ru	7,699
	Ti	3,997	Ti	3,931	Ti	3,858
	Fe	39,210	Fe	29,972	Fe	34,588
	O	52,957	O	54,792	O	53,854

Fonte: Próprio autor.

Figura 22 - Imagens obtidas por MEV do catalisador A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinado à 700 °C sem injeção de O_2 no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 39 - Dados obtidos por EDX do catalisador A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) calcinado à 700 °C sem injeção de O_2 no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador A – 700 °C						
Região	1		2		3	
	Elemento	Átomos (%)	Elemento	Átomos (%)	Elemento	Átomos (%)
	Ru	0,468	Ru	0,625	Ru	0,792
	Ti	21,697	Ti	28,641	Ti	18,393
	Fe	16,870	Fe	6,258	Fe	21,421
	O	60,965	O	64,477	O	59,394

Fonte: Próprio autor.

Dados os resultados obtidos, foi verificado que o aumento da temperatura no processo de decomposição térmica culmina na inatividade catalítica do material. Portanto, a temperatura de calcinação de 400 °C foi mantida para a realização do estudo seguinte.

5.4 Análise da massa depositada

Essa análise também foi realizada em duplicata. O procedimento de calcinação foi realizado a uma temperatura de 400 °C, conforme discutido no item 5.3. A composição avaliada foi a binária A, a mesma utilizada no estudo anterior. Foram avaliadas catalisadores com duas massas distintas, 20,0 e 40,0 mg. As massas em questão são as previstas. As massas experimentais dos catalisadores são apresentadas na Tabela 40.

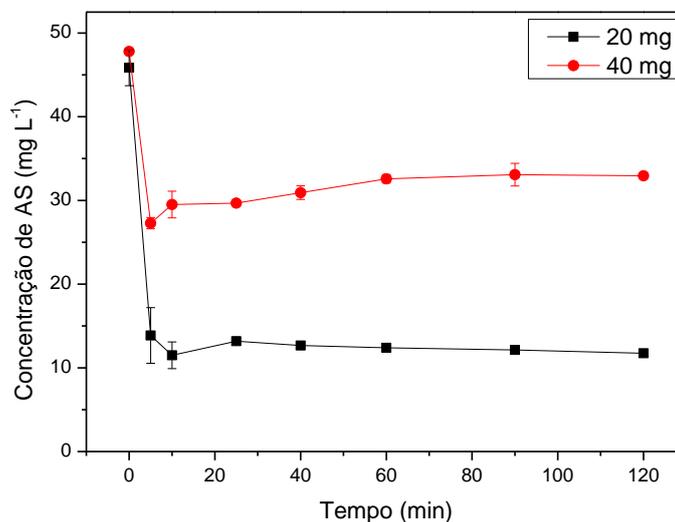
Tabela 40 - Massas experimentais obtidas para os catalisadores A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}) com massas teóricas de 20,0 e 40,0 mg após os processos de calcinação à 400 °C sem injeção de O₂ no sistema.

Massa teórica (mg)	Massa experimental (mg)
20,0	22,8
	23,8
40,0	45,9
	44,8

Fonte: Próprio autor.

Os catalisadores foram utilizados na reação de Fenton a fim de avaliar como a massa catalítica afeta a eficiência e a estabilidade do material. A Figura 23 mostra o decaimento da concentração de AS em função do tempo para os catalisadores estudados.

Figura 23 - Decaimento da concentração de AS em função do tempo de reação (120 min) para os catalisadores A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) com massas teóricas de 20,0 e 40,0 mg e calcinados à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema.



Fonte: Próprio autor.

O aumento da massa catalítica afetou de maneira desfavorável os catalisadores. Enquanto a concentração final de AS foi de 11,74 mg L⁻¹ para o catalisador com a menor massa (A-20), para o catalisador com a massa da ordem de 40,0 mg (A-40) foi de 32,94 mg L⁻¹. É possível observar que para ambos os materiais o decaimento mais significativo acontece nos primeiros cinco minutos, praticamente cessando após 10 minutos de reação.

Apesar da eficiência do catalisador ter sido diminuída com o aumento da massa catalítica, a estabilidade do material se mostrou bastante similar para os dois catalisadores, conforme os dados apresentados na Tabela 41.

O estudo realizado por Soares (2013), onde TiO_2 e FeO_x foram imobilizados em um suporte de titânio expandido e utilizados como catalisadores da reação de Fenton e do processo foto-Fenton, mostrou que o aumento da massa catalítica, para a composição binária TiO_2 e FeO_x apresenta um efeito distinto do observado neste trabalho. O aumento de massa nos sistemas relatados pelo autor aumentou a velocidade da reação.

Tabela 41 - Eficiência (%) dos catalisadores A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}) com massas teóricas de 20,0 e 40,0 mg calcinados à 400 °C sem injeção de O₂ no sistema mg na degradação do corante AS.

Catalisador	Redução da concentração de AS (%)		
	1ª Reação	2ª Reação	3ª Reação
A-20	75,41	32,16	6,55
A-40	30,89	36,10	7,51

Fonte: Próprio autor.

Os materiais A-20 e A-40 apresentaram perda significativa de massa, assim como foram detectadas concentrações expressivas de ferro em solução. As Tabelas 42 e 43 mostram os dados relativos a esses resultados.

Tabela 42 - Massa (mg) e perda de massa (%) dos catalisadores A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}) com massas teóricas de 20,0 e 40,0 mg calcinados à 400 °C sem injeção de O₂ no sistema após a realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador	Massa do catalisador após as reações (mg)	Perda de massa (%)
A-20	10,10	56,65
A-40	17,02	62,47

Fonte: Próprio autor.

Tabela 43 - Concentração de ferro em solução ao final de cada reação para os catalisadores A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}) com massas teóricas de 20,0 e 40,0 mg calcinados à 400 °C sem injeção de O₂ no sistema.

Catalisador	Concentração de ferro ao final da reação (mg L ⁻¹)		
	1ª Reação	2ª Reação	3ª Reação
A-20	26,91	0,32	0,14
A-40	54,75	0,34	0,16

Fonte: Próprio autor.

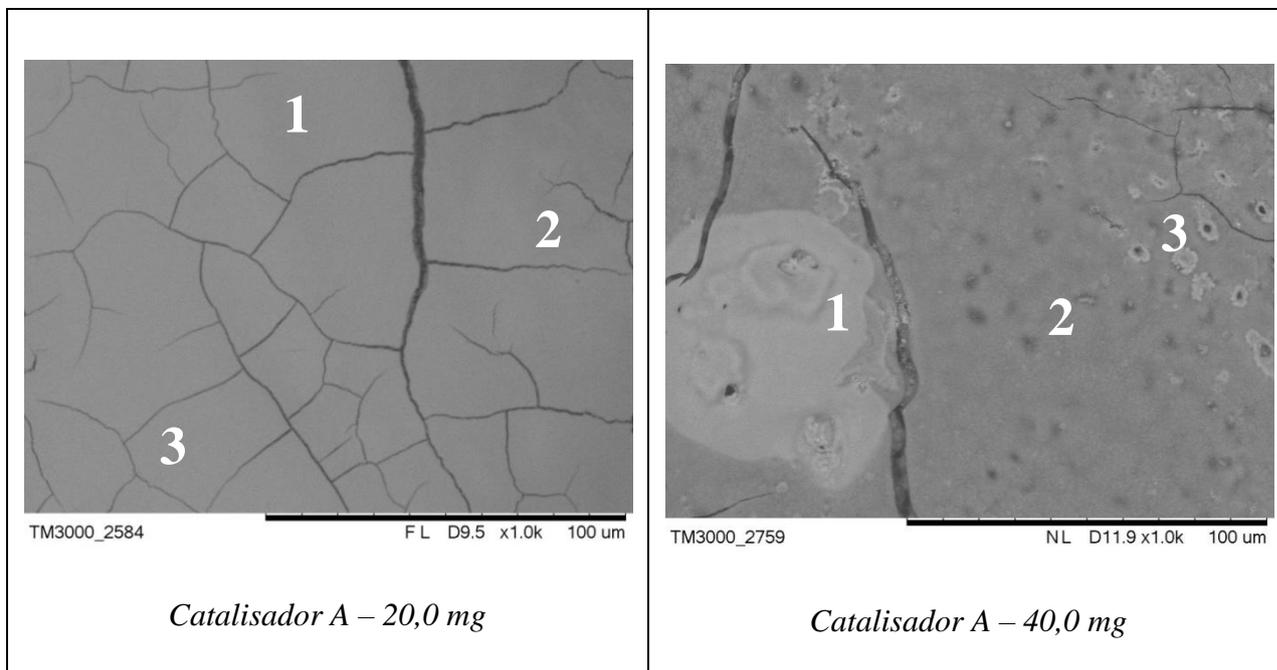
A alta lixiviação de ferro apresentada pelos catalisadores após a primeira reação indica que parte da degradação do cromóforo do corante acontece pela reação de Fenton homogênea, conforme discutido no item 5.2. Assim, a lixiviação de ferro mais elevada para a amostra A-40 explicaria a menor eficiência apresentada para a primeira reação quando comparada à amostra A-20. O excesso de íons ferrosos em solução associado ao excesso de peróxido de hidrogênio ($[H_2O_2]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$), podem ter funcionado como agentes sequestrantes do radical hidroxila, reduzindo a eficiência do processo, conforme as equações 15 a 19 apresentadas no item 3.4.1.1.6 (revisão bibliográfica – reação de Fenton).

De modo similar ao que foi discutido também no item 5.2, a eficiência de cerca de 30% dos catalisadores, mesmo após a grande lixiviação de ferro, indica que os processos Fenton homogêneo e heterogêneo coexistem durante a oxidação do poluente.

As análises por MEV realizadas antes das reações mostram uma superfície prioritária de barro-rachado para ambas os materiais, A-20 e A-40. No entanto, essa característica encontra-se mais evidenciada para a amostra com a massa em torno de 20 mg. As micrografias são apresentadas na Figura 24.

Foram realizadas também análises por EDX antes das reações. As Tabelas 44 e 45 mostram os dados de EDX para os catalisadores, conforme regiões demarcadas nas micrografias ilustradas na Figura 24. Os dados indicam superfícies com composição não uniforme e indicam que o ferro é a espécie que prevalece na superfície dos catalisadores.

Figura 24 - Imagens obtidas por MEV dos catalisadores A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) com massas teóricas de 20,0 e 40,0 mg calcinados à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema antes da realização das reações de Fenton.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 44 - Dados obtidos por EDX do catalisador A ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$) com massa teórica de 20,0 mg calcinado à 400 °C sem injeção de O_2 no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador A – 20,0 mg						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	1,243	Ru	1,359	Ru	1,418
	Ti	6,176	Ti	1,981	Ti	5,752
	Fe	39,182	Fe	45,330	Fe	39,599
	O	53,399	O	51,330	O	53,230

Fonte: Próprio autor.

Tabela 45 - Dados obtidos por EDX do catalisador A (Ti/Ru_{0,3}Fe_{0,7}) com massa teórica de 40,0 mg calcinado à 400 °C sem injeção de O₂ no sistema antes da realização de 3 reações de Fenton consecutivas.

Catalisador A – 40,0 mg						
Região	1		2		3	
	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Átomos (%)</i>
	Ru	6,492	Ru	3,252	Ru	3,859
	Ti	1,216	Ti	1,184	Ti	1,766
	Fe	40,062	Fe	44,160	Fe	42,527
	O	52,231	O	51,405	O	51,848

Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÕES

Neste estudo foi possível a obtenção de catalisadores contendo RuO_2 , TiO_2 e FeO_x imobilizados em suportes de titânio expandido através da decomposição térmica das soluções de cloreto de rutênio, butóxido de titânio e sulfato ferroso. As composições contendo 40, 60 e 70% de Fe apresentaram uma boa eficiência na oxidação do grupamento cromóforo, 80,13%; 90,03% e 75,41% (com Ru) e 60,39% (com Ti), respectivamente. Já as composições catalíticas com baixas proporções de ferro, 10 e 20%, não tiveram bons resultados, a redução foi de 3,53% e 27,81% respectivamente. A máxima degradação do cromóforo do corante foi de 90,03% quando o catalisador ternário contendo 60% de Fe foi utilizado.

No tocante à estabilidade, os resultados não foram satisfatórios. Os catalisadores foram desativados devido ao processo de lixiviação de ferro para a fase aquosa. As composições binárias, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$ e $\text{Ti/Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}$, foram as que apresentaram a melhor estabilidade, sendo possível uma eficiência de cerca de 30% na segunda reação realizada. Entretanto, na terceira reação a eficiência foi em torno de 6%, evidenciando sua gradual desativação. Para os demais catalisadores, a máxima eficiência alcançada na segunda reação foi de 8%, quando a composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Fe}_{0,6}$ foi utilizada.

Para os parâmetros avaliados, nenhum contribuiu de forma significativa na eficiência e estabilidade dos catalisadores. A injeção de O_2 durante o procedimento de calcinação não apresentou alterações expressivas de eficiência e estabilidade, não justificando o seu uso. Quanto à temperatura de calcinação, o aumento da temperatura (550 °C e 700 °C) mostrou-se extremamente desfavorável, acarretando na inatividade catalítica dos materiais avaliados. Assim, a temperatura de 400 °C foi mantida. Já o aumento da massa catalítica depositada reduziu a eficiência do catalisador avaliado de 75% para 30%.

Assim, embora os catalisadores tenham apresentado uma boa eficiência na redução da cor da solução contendo o corante, a maior dificuldade para o uso desses materiais como catalisadores da reação de Fenton é a alta lixiviação de ferro observada, comprometendo a sua estabilidade e, conseqüentemente, promovendo sua desativação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEKSIC, M.; KUŠIĆ, H.; KOPRIVANAC, N.; LESZCZYNSKA, D.; BOŽIĆ, A. L. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs. *Desalination*, v.257, p.22, 2010.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 818, 2004

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

ANVISA

Disponível em: < <http://portal.anvisa.gov.br/>>

Acesso em: 12 Fev. 2014.

Apremavi

Disponível em: <<http://www.apremavi.org.br/noticias/apremavi/367/crime-ambiental-em-atalanta>>

Acesso em: 15 Mar. 2013.

ARAUJO, F. V. F. Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. Rio de Janeiro – RJ, 2008. Tese (Doutorado) – Curso de pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, v. 29, n.1, p. 11, 2006.

BALDRIAN, P.; MERHAUTOVÁ, V.; GABRIEL, J.; NERUD, F.; STOPKA, P.; HRUBÝ, M.; BENES, M. J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.66, p.258, 2006.

BANIĆ, N.; ABRAMOVIĆ, B.; KRSTIĆ, J.; ŠOJIC, D.; LONČAREVIĆ, D.; CHERKEZOVA-ZHELEVA, Z.; GUZSVÁNY, V. Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.107, p.363, 2011.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, v. 25, n.3, p. 477, 2002.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Química Nova*, v. 31, n.1, p.114, 2008.

BRUNELLI, T. F. T. *et al.* Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO₂. *Química Nova*, v. 32, n.1, p. 67, 2009.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe_{3-x}M_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. *Journal of Hazardous Materials*, v.B129, p.171, 2006.

COSTA, R. C. C.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.83, p.131, 2008.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, v. 28, n.3, p. 433, 2005.

DANTAS, T. L. P.; MENDONÇA, V. P.; JOSÉ, H. J.; RODRIGUES, A. E.; MOREIRA, R. F. P. M. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chemical Engineering Journal*, v.118, p.77, 2006.

Dossiê Corantes. *Food Ingredients Brasil*, n. 9, 2009.

FERNANDEZ, J.; NADTOCHENKO, V.; ENEA, O; BOZZI, A.; YURANOVA, T.; KIWI, J. Testing and performance of immobilized Fenton photoreactions via membranes, mats and modified copolymers. *International Journal of Photoenergy*, v.5, p. 107, 2003.

FLORES, Y.; FLORES, R.; GALLEGOS, A. A. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/H₂O₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.281, p.184, 2008.

GAMA, M. R. Processos Fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais. *Revista Virtual de Química*, v.4, n.6, p.777, 2012.

GARCÍA, J. C.; CASTELLANOS, M. P; USCÁTEGUI, A.; FERNÁNDEZ, J.; PEDROZA, A. M.; DAZA, C. E. Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe₂O₃ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas. *Universitas Scientiarum*, v.17, n.3, p.303, 2012.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review. *Applied Clay Science*, v.47, p.182, 2010.

GONZÁLEZ-BAHAMÓN, L. F.; HOYOS, D. F.; BENÍTEZ, L. N.; PULGARÍN, C. New Fe-immobilized natural bentonite plate used as photo-Fenton catalyst for organic pollutant degradation. *Chemosphere*, v.82, p.1185, 2011.

GONZÁLES-BAHAMÓN, L. F.; MAZILLE, F.; BENÍTEZ, L. N.; PULGARÍN, C. Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.217, p.201, 2011.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, n.1, p. 71, 2000.

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

GUIMARAES, I. R.; GIROTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.; LIMA, D. Q.; FABRIS, J. D. Synthesis and thermal treatment of cu-doped goethite: Oxidation of quinolone through heterogeneous Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.91, p.581, 2009.

HSUEH, C.; HUANG, Y.; WANG, C.; CHEN, C. Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.245, p.78, 2006.

HUANG, C.; HUANG, Y. Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides. *Applied Catalysis A: General*, v.346, p.140, 2008.

IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S. T.; CÓTICA, L. F.; CARNEIRO, L. M.; TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe^{3+} . *Química Nova*, v. 33, n.8, p. 1640, 2010.

KUNZ, A; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n.1, p. 78, 2002.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environmental Science & Technology*, v.82, p.1185, 2011.

LASSALI, T. A. F. Propriedades eletrocatalíticas e superficiais de eletrodos revestidos por óxidos de composição $\text{Ru}_{0,3}\text{Pt}_x\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{O}_2$: reações de desprendimento de O_2 e Cl_2 . São Carlos – SP, 1995. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo.

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

LIAO, Q.; SUN, J.; GAO, L. Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe₂O₃ catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.345, p.95, 2009.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. *Química Nova*, v.33, n.2, p.384, 2010.

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

MARTINS, R. C.; AMARAL-SILVA, N.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Ceria based solid catalysts for Fenton's deputation of phenolic wastewaters, biodegradability enhancement and toxicity removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.99, p.135, 2010.

MAZILLE, F.; LOPEZ, A.; PULGARIN, C. Synergistic effect of TiO₂ and iron oxide supported on fluorocarbon films part 2: Long-term stability and influence of reaction parameters on photoactivated degradation of pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.90, p.321, 2009.

MAZILLE, F.; SCHOETTL, T.; KLAMERTH, N.; MALATO, S.; PULGARIN, C. Field solar degradation of pesticides and emerging water contaminants mediated by polymer films containing titanium and iron oxide with synergistic heterogeneous photocatalytic activity at neutral pH. *Water Research*, v.44, p.3029, 2010.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v.32, n.1, p. 188, 2009.

MOURA, F. C. C.; ARAUJO, M. H.; COSTA, R. C. C.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A.; LAGO, R. M. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. *Chemosphere*, v.60, p.1118, 2005.

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

NOGUEIRA, M. R. C. Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando catalisadores mistos de ferro e manganês. Florianópolis – SC, 2010. Dissertação (Mestrado) – Curso de pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A., VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n.2, p. 400, 2007.

NOORJAHAN, M.; KUMARI, V. D.; SUBRAHMANYAM, M.; PANDA, L. Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.57, p.291, 2005.

OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; RAMALHO, T. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; SAPAG, K. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. *Applied Catalysis A: General*, v.316, p.117, 2007.

PARRA, S.; HENAO, L.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J.; ALBERS, P.; SUVOROVA, E.; GUINET, J.; KIWI, J. Synthesis, testing and characterization of a novel nafion membrane with superior performance in photoassisted immobilized Fenton catalysis. *Langmuir*, v.20, p.5621, 2004.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, v.26, n.5, p.944, 1992.

PIMENTEL, M. A. S. Remoção de fenol e cresóis pelo processo eletro-Fenton e aplicação em efluente da indústria aeronáutica. Rio de Janeiro – RJ, 2008. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação de Engenharia – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. *Alimentos e Nutrição*, v. 14, n.2, p. 237, 2003.

RAMIREZ, J. H.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; PÉREZ-CADENAS, A. F.; MORENO-CASTILLA, C.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.75, p.312, 2007.

ROSSI, A. F.; AMARAL-SILVA, N.; MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Heterogeneous Fenton using ceria based catalysts: effects of the calcination temperature in the process efficiency. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.111, p.254, 2012.

RUSEVOVA, K.; KOPINKE, F. D.; GEORGI, A. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions – Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance. *Journal of Hazardous Materials*, v.241-242, p.433, 2012.

SABHI, S.; KIWI, J. Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. *Water Research*, v.35, n.8, p.1994, 2001.

SCHRANK, S. G. Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação. Florianópolis – SC, 2003. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina.

SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. *Catalysis Communications*, v.10, p.178, 2008.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M.; OLIVEIRA, E. H. C.; BRANDER JUNIOR, W. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 31, n.5, p. 985, 2008.

SOARES, W. M. G. Preparação e caracterização de composições binárias de TiO_2 e FeO_x para serem utilizados como catalisadores em Processos Oxidativos Avançados. Maceió – AL, 2013. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Alagoas.

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

SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processo fenton. *Química Nova*, v. 31, n.5, p. 1145, 2008.

SOUZA, K. V.; ZAMORA, P. G. P.; ZAWADZKI, S. F. Esferas de quitosana/Fe na degradação do corante azul QR-19 por processos foto-Fenton utilizando luz artificial ou solar. *Polímeros*, v.20, n.3, p.210, 2010.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados – conceitos teóricos. UNICAMP, Caderno Temático, v. 3, 2004.

TEIXEIRA, C. P. A. B. Estudo comparativo de tipos diferentes de Processos Oxidativos Avançados. Campinas – SP, 2002. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Campinas.

TEIXEIRA, A. O. Avaliação do processo de tratamento de chorume do aterro sanitário de jardim gramacho utilizando a técnica de eletro-Fenton. Rio de Janeiro – RJ, 2012. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

VARIAVA, M. F.; CHURCH, T. L.; HARRIS, A. T. Magnetically recoverable Fe_xO_y – MWNT Fenton's catalysts that show enhanced activity at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.123-124, p.200, 2012.

VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por Processos Oxidativos Avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1353, 2008.

VINITA, M.; DORATHI, R. P. J.; PALANIVELU, K. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol by photo Fenton's like method using nano heterogeneous catalytic ferric ion. *Solar Energy*, v.84, p.1613, 2010.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 41 v. 8, p.125, 1975.

WANG, C.; LIU, H.; SUN, Z. Heterogeneous photo-Fenton reaction catalyzed by nanosized iron oxides for water treatment. *International Journal of Photoenergy*, v.2012, 2012.

YANG, S.; HE, H.; WU, D.; CHEN, D.; LIANG, X.; QIN, Z.; FAN, M.; ZHU, J.; YUAN, P. Decolorization of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.78$) at neutral pH values. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.89, p.527, 2009.

YURANOVA, T.; ENEA, O.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J.; ALBERS, P.; KIWI, J. Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.49, p.39, 2004.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, v. 29, n.174, p. 61, 2001.