

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE,
UNICENTRO-PR**

**ÓXIDO MISTO $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ COMO SUPORTE
CATALÍTICO PARA O PROCESSO *like*-FENTON NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANDRESSA PILONETTO

GUARAPUAVA-PR

2010

ANDRESSA PILONETTO

**ÓXIDO MISTO $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ COMO SUPORTE CATALÍTICO PARA O
PROCESSO *like*-FENTON NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS**

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual do Centro-Oeste, como
parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Química Aplicada, para a
obtenção do título de Mestre em Química.

Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
Orientador

GUARAPUAVA-PR

2010

Dedico esse trabalho àquela, que
deu tudo de si para me ver feliz, que
mesmo longe esteve comigo,
sempre me dando o apoio
e o suporte de que precisei .
À minha amada MÃE, Alaides,
minha eterna gratidão!

AGRADECIMENTOS

Agradeço

Aos meus pais Antônio Celso e Alaides pelas oportunidades e sacrifícios e por me apoiarem em minhas escolhas; e aos meus irmãos Anderson e Marcos Vinicius pelo companheirismo, carinho e apoio;

Aos meus avós Arlindo e Angelina por serem meus anjos protetores; e a todos os meus familiares, em especial à Leila Baggio, Angela Fianco, Caroline e Aldiva Dameto e aos meus padrinhos Dilvo e Elisa Belé;

Ao Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara, pela orientação, pelas inúmeras oportunidades, confiança e incentivo,

Ao Prof. Dr. Renato Sanches Freire, e a Dra. Eryza Guimarães de Castro pelo aceite para participar da banca de defesa;

Ao Prof. Dr. Fauze, à Dra. Eryza por suas sugestões e todo o pessoal do LabMat: em especial a Fran, pela valiosa contribuição na construção do conhecimento! Ao Márcio, Karine, Silvano, Lidiane, Tamara, Andressa, Natana, Gabriel e Luana, pela boa convivência;

A Prof. Dra. Tania Toyomi Tominaga, pela amizade e por seus conselhos;

Ao Prof. Dr. Mauro por sua ajuda com o “intercâmbio” na UFSCar;

A Prof. Dra. Lucia Helena Mascaro e ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira pela receptividade e dedicação para com o meu aprendizado; e no auxílio as análises de caracterização feitas no LIEC por meio destes professores; e todo o grupo LIEC especialmente ao Haroldo e à Paola pelas longas conversas; e a Catarine pelo incentivo;

As minhas amigas Joyce, Chris e Ariane, integrantes do “quarteto de sempre”, com certeza a minha melhor escolha! Especialmente a Joyce pelos anos de companheirismo, por estar presente desde o início com sua amizade incondicional, por dividir momentos especiais tornando as horas difíceis mais amenas;

A Andréia, Andy e Silvano pela boa convivência e companheirismo em nossa “temporada” em São Carlos, e aos demais colegas da pós;

A UNICENTRO, e a CAPES pela bolsa de estudos;

SUMÁRIO

Lista de Símbolos e Abreviaturas	i
Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	v
Resumo	vi
Abstract	vii
1. Introdução	1
2. Objetivos	3
3. Referencial Teórico	4
3.1. A indústria e os corantes têxteis	4
3.1.1. Classificação dos corantes têxteis	5
3.1.2. Aspectos ecológicos e toxicológicos	6
3.2. Tratamento de resíduos contendo corantes	6
3.2.1. Tratamentos convencionais	6
3.2.2. Processos oxidativos avançados	7
3.2.2.1 O processo da fotólise	8
3.2.2.2. O processo da fotocatalise	8
3.2.2.2. O processo de oxidação com ozônio	9
3.2.2.3. O processo de oxidação com peróxido de hidrogênio	9
3.2.2.3.1. Reagente Fenton	10
3.2.2.3.2. Processo foto-Fenton	11
3.3. Processo sol-gel	16
3.4. Óxidos de ferro	20
3.5. Técnicas de caracterização	23
3.5.1. Difração de raios-X	24
3.5.2. Técnicas espectroscópicas	25
3.5.2.1. Espectroscopia Infravermelho e Raman	26
3.5.2.2. Espectroscopia Ultravioleta- Visível	28
3.5.3. Métodos térmicos	29
3.5.4. Potencial zeta.....	30
4. Materiais e Métodos	32
4.1. Síntese do óxido misto $Fe_2O_3-SiO_2$	32
4.2. Caracterização do óxido misto $Fe_2O_3- SiO_2$	33
4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho e Raman	33
4.2.2. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível	34
4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura	34
4.2.4. Análise térmica	34
4.2.5. Difração de raios-X	35
4.2.6. Potencial Zeta	35
4.3. Processo <i>like</i> -Fenton	35
4.3.1. Otimização das variáveis operacionais	36
4.3.2. Estudo de degradação	37

4.3.3. Controle analítico	38
5. Resultados e Discussão	40
5.1. Caracterização do óxido misto Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	40
5.1.1. Espectroscopia no infravermelho	40
5.2.2. Espectroscopia Raman	46
5.1.3. Difração de raios-X e Microscopia eletrônica de varredura	48
5.1.4. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível	57
5.1.5. Análise térmica	61
5.1.6. Potencial Zeta	65
5.2. Planejamento fatorial	69
5.3. Estudo de degradação	73
6. Conclusões	80
7. Referências Bibliográficas	81

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>POA</i>	Processo oxidativo avançado
<i>CWPO</i>	<i>Catalytic Wet Peroxide Oxidation</i>
<i>UV</i>	Ultravioleta
<i>UV-Vis</i>	Ultravioleta-visível
<i>IR</i>	Infravermelho
<i>DRX</i>	Difração de raios-X
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>TG/DTA</i>	<i>Análise Termogravimétrica/ differential thermal analysis</i>
<i>TMOS</i>	Tetrametilortosilicato
<i>TEOS</i>	Tetraetilortosilicato
<i>TPOS</i>	Tetrapropilortosilicato
<i>TBOS</i>	Tetrabutylortosilicato
<i>Abiquim</i>	Associação Brasileira de Química
<i>DQO</i>	Demanda química de oxigênio
<i>DBO</i>	Demanda biológica de oxigênio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de equilíbrio heterogêneos do $\text{Fe}(\text{OH})_3$	13
Figura 2. Esquema ilustrativo para o processo de gelatinização para sistemas a) coloidais e b) poliméricos.....	17
Figura 3. Mecanismos para as reações de catálise ácida e básica	19
Figura 4. Estrutura cristalina da hematita	21
Figura 5. Forma do cristal romboédrico da hematita	21
Figura 6. Espalhamento de luz: a) espalhamento inelástico (região de Stokes); b) espalhamento elástico (Rayleigh); c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes).....	28
Figura 7. Representação esquemática do potencial zeta.....	30
Figura 8. Fluxograma representativo da síntese do óxido misto $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	32
Figura 9. Estruturas químicas dos corantes: a) laranja reativo 16, b) preto reativo 5, c) amarelo brilhante 3G-P, d) azul reativo 19	36
Figura 10. Reator fotoquímico	38
Figura 11. Fluxograma representativo do sistema de degradação através do processo foto-Fenton	38
Figura 12. Espectro infravermelho do material obtido na ausência de ferro a) seco a 50°C e b) tratado termicamente a 350°C	40
Figura 13- Espectro infravermelho dos materiais a) A1 50 b) A1 350 e c) A1 600	41
Figura 14- Espectro infravermelho dos materiais a) A2 50 b) A2 350 e c) A2 600	42
Figura 15- Espectro infravermelho dos materiais a) SiA350 b) A1350 e c) A2350 com faixa de 640 a 460cm^{-1}	43
Figura 16 - Espectro infravermelho dos materiais obtidos por rota básica a) B2 50 b) B2 350 e c) B2 600.....	44
Figura 17. Espectro infravermelho do material A2 350 a) antes e b) depois do uso em estudo de degradação.....	45
Figura 18. Espectros Raman dos óxidos mistos a) B2600 b) B2350 c) A1350 d) A1600 e) A2350 f) A2600 g) B1350 h) B1600	47
Figura 19. Espectros Raman dos materiais a) sai50 b) A250 c) A150 d) B250	48
Figura 20. Difratoograma de raios X do material sintetizado na ausência de ferro, com catalisador ácido, a) aquecido a 50°C , SiA50 e b) tratado termicamente a 350°C , SiA350	49
Figura 21. Difratoograma de raios X dos materiais sintetizados com 5% Fe/Si a) A150 b) A1350 e c) A1600	49
Figura 22. Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos material a) B1350 e b) B1600 com ampliação de 300 vezes	51
Figura 23. Micrografias obtidas dos materiais da série A1 a) A150 b) A1350 e c) A1600 com ampliação de 5.000 vezes	51
Figura 24. Difratoograma de raios X dos materiais sintetizados com 15% Fe/Si a) A250 b) A2350 e c) A2600	52

Figura 25. Micrografias obtidas dos materiais da série A2 a) A250 com ampliação de 2.000 vezes b) A2350 com ampliação de 5.000 vezes e c) A2600 com ampliação de 4.000 vezes	53
Figura 26. Difratoograma de raios X dos materiais sintetizados com 5% Fe/Si e catalisador básico a) B1350 b) B1600	55
Figura 27. Micrografia dos materiais sintetizados por rota básica com 5% Fe/Si a) B1350 e b) B1600 com ampliação de 5000 vezes	55
Figura 28. Difratoograma de raios X dos materiais sintetizados com 15% Fe/Si a) B250 b) B2350 e c) B2600	55
Figura 29. Micrografia obtida dos materiais sintetizados por rota básica com 15% Fe/Si a) B250 b) B2350 e c) B2600 com ampliação de 10000 vezes	56
Figura 30. Difratoograma de raios X dos materiais antes a) A250 e depois do uso em estudo de degradação de corantes b) A2350c e c) A2350ca	57
Figura 31. Micrografia obtida por MEV do material A2350c após o uso em estudo de degradação com ampliação de 2700 vezes	57
Figura 32. Espectro eletrônico UV-Vis obtidos dos materiais A150 A1350 e A1600 ...	58
Figura 33. Espectro eletrônico UV-Vis obtidos dos materiais A250 A2350 e A2600	59
Figura 34. Estrutura da esfera de coordenação do ferro: a) sem tratamento térmico e b) tratado térmicamente	60
Figura 35. Espectro eletrônico UV-Vis obtidos dos materiais B1350 e B1600	60
Figura 36. Espectro eletrônico UV-Vis obtidos dos materiais B250, B2350 e B2600	61
Figura 37. Espectro eletrônico UV-Vis obtidos dos materiais SiA50 e SiA350	61
Figura 38. Comportamento térmico do material SiA50	62
Figura 39. Comportamento térmico do material A250	63
Figura 40. Comportamento térmico do material B250	63
Figura 41. Comportamento térmico do material A2350	64
Figura 42. Comportamento térmico do material A2600	64
Figura 43. Curva da variação do potencial zeta em função do pH para SiA350	65
Figura 44. Curva da variação do potencial zeta em função do pH para A2350	66
Figura 45. Potencial zeta em função do pH do óxido misto B2350	68
Figura 46. Monitoramento espectroscópico do estudo de degradação do corante Preto Reativo 5: 50mg.L em pH 3,0, [H ₂ O ₂] ₀ : 50 mg.L ⁻¹ , suporte: 500 mg da amostra A2 350	74
Figura 47. Monitoramento de ferro e peróxido de hidrogênio para o estudo cinético de degradação do corante modelo preto reativo 5	75
Figura 48. Monitoramento espectroscópico do estudo de reuso do material na degradação do corante preto reativo 5: 50 mg.L ⁻¹ , pH: 3,0, [H ₂ O ₂] ₀ : 50 mg.L ⁻¹ , suporte: 500 mg da amostra A2 350	75
Figura 49. Monitoramento espectroscópico da degradação da mistura de corantes 50 mg.L ⁻¹ , pH: 3,0, [H ₂ O ₂] ₀ : 50 mg.L ⁻¹ , suporte: 500 mg da amostra A2 350	76
Figura 50. Monitoramento de ferro e peróxido de hidrogênio residuais na degradação da mistura de corantes em pH 3,0	77
Figura 51. Monitoramento espectroscópico do estudo de degradação de uma mistura	

de corantes, 50mg.L em pH 7,5, [H ₂ O ₂]: 50 mg.L ⁻¹ , catalisador: 500 mg da amostra A2 350	78
Figura 52. Monitoramento de ferro e peróxido de hidrogênio residuais na degradação de mistura de corantes em pH 7,5	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições experimentais da síntese do óxido misto	33
Tabela 2. Níveis do planejamento fatorial 2^4	37
Tabela 3. Bandas vibracionais de infravermelho dos materiais Fe/Si sintetizados através do processo sol-gel, antes e depois de tratamento térmico	46
Tabela 4. Parâmetros experimentais obtidos para os materiais da série A1	50
Tabela 5. Parâmetros experimentais obtidos para os materiais da série A2	52
Tabela 6. Parâmetros experimentais obtidos para os materiais da série B1	54
Tabela 7. Parâmetros experimentais obtidos para os materiais da série B2	56
Tabela 8. Comportamento térmico dos materiais de acordo com análise TG/DTA	65
Tabela 9. Potencial zeta para SiA350 em intervalos de pH variando de 1,28 a 4,5	66
Tabela 10. Potencial zeta para A2350 em intervalo de pH entre 2,0 e 8,5	67
Tabela 11. Potencial zeta para B2350 conforme variação de pH em intervalo de 1,1 a 5,	68
Tabela 12. Níveis do planejamento fatorial 2^4	69
Tabela 13. Matriz de planejamento 2^4 com respectivas respostas	70
Tabela 14. Efeitos dos fatores principais e da interação entre eles	71
Tabela 15. Estudo de degradação cinética do corante preto reativo 5	73
Tabela 16. Cinética de degradação da mistura de corantes em pH 3,0	76
Tabela 17. Cinética de degradação de mistura de corantes em pH 7,5	77

RESUMO

Andressa Pilonetto. Óxido misto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ como suporte catalítico para o processo *like*-Fenton na degradação de corantes reativos.

Palavras-Chave: processo foto-Fenton, ferro suportado, corantes têxteis, processo sol-gel.

Efluentes de indústria têxtil, caracterizados pelo uso de corantes reativos, são grandes fontes de contaminação ambiental. Devido a sua natureza não-biodegradável, e alta resistência a tratamentos convencionais, novas tecnologias tem sido estudadas. O processo foto-Fenton como um dos POA tem se destacado na tentativa de remediação de corantes pela sua eficiência na geração de radicais hidroxila. Considerando que o processo é catalisado por íons férricos, a estreita faixa de pH de trabalho se torna uma limitação. Na tentativa de minimizar esse inconveniente optou-se por utilizar formas imobilizadas de ferro e como alternativa se usou o óxido misto $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Este foi obtido através do método sol-gel via precursor alcóxido (TEOS), utilizando duas rotas de catalise distintas, uma ácida e outra básica. O material foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e Raman, espectroscopia ultravioleta-visível, difração de raios x, microscopia eletrônica de varredura, e análise termogravimétrica TG/DTA. Os resultados dos estudos cinéticos evidenciaram a eficiência catalítica do óxido misto no o processo *like*-Fenton, em que foram observados degradação de uma mistura de corantes da ordem de 82% em 70 minutos de reação. Em meio alcalino, observou-se uma redução da absorbância do grupo cromóforo de cerca de 50% em 120 minutos de reação, mostrando que a imobilização do catalisador permitiu maior faixa de pH, cumprindo assim com a propósito da imobilização do mesmo.

ABSTRACT

Andressa Pilonetto. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mixed oxide as catalytic support for the process *like*-Fenton in degradation of reactive dyes.

Effluents from the textile industry, characterized by the use of reactive dyes, are major sources of environmental contamination. Due the nature non-biodegradable and high resistance to conventional treatments, new technologies have been studied. The photo-Fenton process as one of the POA, has excelled in remediation of dyes due the efficiency in the generation of hydroxyl radicals. Whereas that, process is catalyzed by ferric ions, the narrow pH range of study becomes a limitation. In an attempt to minimize this problem we chose to use immobilized forms of iron and used as an alternative: mixed oxide $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. This was obtained by the sol-gel method via alkoxide precursor (TEOS), using two different routes of catalyst, and acidic and another basic. The material was characterized by infrared spectroscopy and Raman spectroscopy, ultraviolet-visible, X-ray diffraction and scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis TG/DTA. The results of kinetic studies showed good catalytic efficiency of the mixed oxide in *like*-Fenton process, when they were observed degradation of a mixture of dyes in the order of 82% in 70 minutes of reaction. In alkaline solution of dyes, we observed a reduction in the absorbance of chromophore group of about 50% in 120 minutes of reaction, showing that the immobilization of the catalyst allowed a greater range of pH, thus satisfying with this purpose.

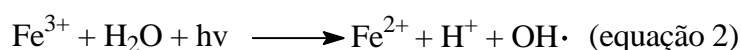
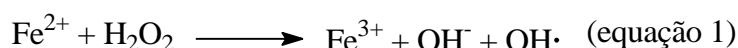
Keywords: photo-Fenton process, supported iron, textile dye, sol-gel process.

1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao crescimento populacional e conseqüente aumento da atividade industrial. O uso doméstico e as atividades industriais, especialmente em países desenvolvidos, geram elevadas quantidades de resíduos e efluentes que são, muitas vezes, dispostos diretamente em cursos naturais e impactam consideravelmente o meio ambiente. ^[1]

Do ponto de vista ambiental, o setor têxtil tem se destacado por suas atividades consideravelmente poluidoras, pois seus efluentes são caracterizados tanto pelo consumo elevado de água quanto pelo uso de corantes, geralmente da classe azo. Os azo-corantes apresentam um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos e são pouco biodegradáveis. Dessa forma oferecem certa resistência aos tratamentos convencionais, uma vez que sistemas biológicos mesmo ajudando na remoção da carga orgânica, não são totalmente efetivos devido à baixa biodegradabilidade. Já os sistemas físicos são métodos não destrutivos, pois apenas transferem de fase, persistindo o problema de disposição final dos resíduos. Devido às limitações dessas técnicas a busca por novas e melhores alternativas de tratamento de efluentes que contém corantes se torna fundamental. ^[4]

Os processos oxidativos avançados (POA) surgiram como alternativa potencial no tratamento de poluentes orgânicos de efluentes industriais. Estes processos são baseados na formação do radical hidroxila, que devido a sua alta reatividade, podem reagir com uma grande variedade de compostos mineralizando-os até CO_2 e H_2O . ^[2, 3] Dentre os POA, o processo Fenton (ou reagente Fenton) tem sido bastante utilizado, pois tem se destacado como uma poderosa fonte de radicais hidroxila. O sistema é baseado na reação da mistura de sais de ferro e peróxido de hidrogênio, apresentada na equação 1. ^[4]



Recentemente, tem sido observados avanços na eficiência do processo, recorrendo-se à utilização de sistemas assistidos por radiação ultravioleta. Este aumento da eficiência é atribuído a geração de quantidades adicionais de radicais hidroxila, por fotorredução de íons

férricos formados durante a reação Fenton. A fotorredução leva a regeneração dos íons ferrosos, fechando o ciclo catalítico, conforme é apresentado na Equação 2, com formação de dois radicais hidroxila por mol de peróxido de hidrogênio decomposto inicialmente.^[1] Uma das principais vantagens do sistema Fenton fotoassistido está na possibilidade da utilização de fontes de radiação menos energéticas e mais baratas, como o uso da luz solar.^[5]

Sendo os processos acima mencionados catalisados por íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, o pH do meio reacional tem papel fundamental, considerando-se a precipitação desses íons na forma de hidróxidos de ferro. Em decorrência da precipitação de Fe(III) em valores de pH acima de 3, há uma redução na interação com o peróxido de hidrogênio, e conseqüentemente queda na produção de radical hidroxila.^[5]

Para superar essa limitação, estratégias como a imobilização de ferro em formas suportadas vem sendo estudadas. A relevância da imobilização do catalisador está na tentativa de minimizar a problemática do pH e assim trabalhar em valores de pH mais neutros. Além disso, apresenta vantagens como a reutilização do ferro, dispensando procedimentos de remoção de ferro que se fazem necessários, considerando que os limites de 15 mg.L^{-1} deste metal impostos para descarte de efluentes tratados.^[5]

A forma imobilizada de ferro utilizada neste trabalho é o óxido misto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, obtido através processo sol-gel. Vários tipos de óxidos de ferro apresentam atividades catalíticas. A ativação do peróxido de hidrogênio através do uso de óxidos de ferro é, geralmente, denominado como sistema *like*-Fenton, ou tipo-Fenton.^[18]

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência do óxido misto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ como suporte catalítico no processo *like*-Fenton na degradação de corantes reativos.

Uma vez que este processo é catalisado por íons férricos e ferrosos, a proposta do trabalho foi desenvolver uma forma suportada de ferro, para que assim, a faixa de pH de trabalho fosse ampliada. Dessa forma, foi relevante verificar a potencialidade do material frente à degradação de corantes reativos em pH próximos a basicidade. Além disso, também verificar a possibilidade do reuso do óxido misto em mais de um estudo de degradação.

Para isso, a pesquisa visou sintetizar o óxido misto pelo processo sol-gel utilizando diferentes rotas e diferentes concentrações de ferro, e caracterizá-lo. Dentro desse contexto objetivou-se avaliar a influência do tipo de catalisador utilizado na síntese sol-gel.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Uma das agressões mais impactantes aos recursos hídricos é a falta de tratamento adequado dos resíduos industriais e domésticos, que conseqüentemente, são despejados nos corpos d'água sem nenhum processo de remediação. ^[6]

Tecnologias vêm sendo estudadas a fim de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas também a sua mineralização por completo. A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar relacionada com a presença de compostos recalcitrantes. ^[7]

Compostos recalcitrantes não são biodegradados através de sistemas biológicos de tratamento, sendo lançados nos corpos aquáticos receptores. ^[7]

3.1. A indústria e os corantes têxteis

Dentre os vários segmentos produtivos que podem degradar a qualidade dos ambientes aquáticos, cita-se a indústria têxtil, pois são geradoras de grandes volumes de efluentes, com alta carga orgânica e demanda bioquímica de oxigênio, baixas concentrações de oxigênio dissolvido, forte coloração e pouca degradabilidade. Esses efluentes também possuem grande propensão para alterar ciclos biológicos, devido a sua toxicidade e potencialidades carcinogênicas e mutagênicas. ^[6]

Ao diminuir a transparência da água e impedir a penetração da radiação solar, os rejeitos coloridos, provenientes de efluentes têxteis, diminuem a atividade fotossintética e provocam distúrbio na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio.

Apenas um pequeno número de corantes pode apresentar toxicidade aguda. Os riscos para a saúde humana variam de acordo com a forma e o tempo de exposição ao corante. Os produtos de degradação de grande parte dos corantes nesses ambientes e no homem podem ainda ser mais nocivos que os próprios pigmentos. É importante ressaltar que os riscos crônicos desse tipo de corantes estão relacionados às etapas de biotransformação - rotas do metabolismo desses corantes nos organismos – que podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas. ^[9] Das classes de corantes, o grupo que tem

atraído mais a atenção tem sido os corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação desses corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica. ^[10]

A origem dos corantes têxteis é incerta, mas há indicações de seu uso pelo homem desde os primórdios das civilizações. A grande revolução na história desses compostos ocorreu quando se descobriu o primeiro corante sintético, em 1856. O *Colour Index* (catálogo da *Society of Dyers and Colourists*) registra atualmente mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil. ^[9]

É quase que impossível imaginar a indústria têxtil sem a utilização de corantes. A indústria vem gerando, durante décadas, milhões de toneladas desses compostos, visando atender a demanda dos clientes que buscam uma ampla variedade de tons e cores. Dados de 1997, da Associação Brasileira de Química, mostram que o Brasil é responsável por 2,6% da demanda mundial de corantes. ^[9] Mesmo sendo uma avaliação realizada no ano de 1997, o dado mostra que indústria têxtil, no Brasil contribui no uso de corantes sintéticos.

3.1.1. Classificação dos corantes têxteis

Os corantes apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. ^[9] A etapa de tingimento é uma das mais importantes dentro do processo produtivo têxtil. E também possui um grande destaque do ponto de vista ambiental, pois cerca de 30% dos corantes utilizados neste processo não se fixam as fibras celulósicas e são descartadas como efluentes. ^[6]

A forma de fixação da molécula do corante às fibras pode envolver quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes. Dessa forma eles podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química (antraquinona, azo, etc.), em que apresentam um grupo cromóforo – que da cor ao composto pela absorção de uma parte de energia radiante. ^[9] Ou de acordo com o tipo de interação pelo qual ele é fixado à fibra têxtil, podendo ser reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba, de exonfre, dispersivos, pré-metalizados ou branqueadores. ^[10]

Estima-se que 60% dos corantes utilizados em indústrias têxteis são azo corantes, que se caracterizam pela presença do grupo $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos, sendo que a

função azo inclui os principais tipos de corantes reativos. ^[11] ^[12]

3.1.2. Aspectos ecológicos e toxicológicos

Os resíduos de indústrias têxteis possuem como característica uma intensa coloração a qual, em ambientes aquáticos, pode causar uma interferência nos processos de fotossíntese. Além disso, certas classes de corantes, assim como seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos.^[12] A remoção desses compostos dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil. Sobretudo considerando que os corantes não pertencem a uma mesma classe, como citado anteriormente.

3.2. Tratamento de resíduos contendo corantes

Em função deste panorama, muitos estudos têm sido realizados buscando desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, pois a busca por alternativas para o tratamento desses efluentes continua sendo uma das principais armas de combate ao fenômeno de contaminação. ^[2]

3.2.1. Tratamentos convencionais

Dentre os processos de remediação de efluentes contendo corantes os mais utilizados pela maioria das indústrias são baseados em pré-tratamentos por sistemas físico-químicos seguido de tratamento biológico. ^[6]

Os tratamentos físicos são caracterizados por alguns processos, como, sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação; destilação evaporação, cristalização e adsorção. ^[2] ^[6]

Processos como a floculação e/ou precipitação requerem um tratamento posterior para a remoção do poluente, e, portanto, apresentam aplicações limitadas. Os processos de adsorção também não resolvem o problema ambiental, uma vez que o resíduo gerado, freqüentemente, deve ser disposto no meio ambiente,^[1] além disso, o custo desse processo pode ser elevado. ^[8] De um modo geral, esses processos até permitem certa depuração dos efluentes, porém os compostos poluentes não são destruídos por completo, uma vez que esses

métodos causam apenas transferência de fase. Mesmo que se obtenha uma redução no volume dos efluentes, o problema, do ponto de vista ambiental, ainda persiste. Isso torna o método pouco efetivo no tratamento e limitado. ^[2, 6, 8]

No que diz respeito ao tratamento biológico, a tecnologia de lodo ativado é amplamente utilizada, especialmente em centrais de tratamento de efluentes industriais, ^[1] devido à possibilidade de tratamento de grandes volumes de poluentes, e a maior eficiência. ^[2,6] O método consiste na degradação de compostos orgânicos em tanques de lodo, com sistemas biológicos (micro-organismos) aeróbicos e anaeróbicos, monitorando-se continuamente a temperatura, a demanda química de oxigênio (DQO) e os contaminantes a serem degradados. ^[1] Uma tendência relacionada ao tratamento de efluentes que fazem uso de sistemas biológicos está representada na utilização de processos anaeróbios-aeróbios alternados. ^[2] Contudo, mesmo esse método sendo mais efetivo na remediação de alguns efluentes, ainda oferece algumas limitações, considerando a estrutura complexa dos corantes têxteis. Além disso, esses sistemas apresentam inconvenientes como: o controle rigoroso do pH, controle da temperatura, geração de grandes volumes de lodo além de custos de instalação uma vez que requer área territorial apropriada. ^[6]

Infelizmente, as limitações das tecnologias citadas acima, faz com que o estudo de novas alternativas de tratamento se torne cada vez mais necessário.

3.2.2. Processos oxidativos avançados

Uma alternativa que tem obtido bons resultados no tratamento de efluentes industriais são os Processos Oxidativos Avançados (POA). ^[1] Constituem uma classe especial de técnicas de oxidação apontadas como promissoras e que geralmente envolvem baixas temperaturas e pressões. ^[1] Esses processos têm como princípio a geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), cujo potencial padrão de redução é de $E^0 = 2,80\text{V}$, o que o torna um fortíssimo agente oxidante. ^[15, 16] Estas espécies reagem com as moléculas orgânicas rápida e indiscriminadamente, como resultado, tem-se a formação de radicais orgânicos que reagem com o oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono e água. ^[1]

Contaminantes podem ser oxidados através de reagentes, como, ozônio e o peróxido

de hidrogênio. E podem também ser combinados com radiação UV. Dentre essas técnicas, podem-se citar os métodos baseados em peróxido de hidrogênio (H₂O₂ + UV, Fenton, foto-Fenton, e *like*-Fenton), fotólise, fotocatalise e processos baseados no uso do ozônio (O₃, O₃ + UV, e O₃ + catalisador).^[1, 17]

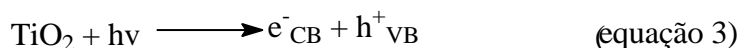
3.2.2.1. O processo da fotólise

O uso da radiação ultravioleta tem sido avaliado no tratamento de resíduos, principalmente visando sua desinfecção, e tem sido usada no tratamento de compostos orgânicos voláteis. A fotólise direta envolve a interação da luz com as moléculas, causando a sua dissociação em fragmentos. Porém, a técnica mostra-se menos eficiente que os outros processos, em que a radiação é combinada com peróxido de hidrogênio ou ozônio, ou que catalisadores homogêneos ou heterogêneos são empregados simultaneamente com a luz.^[1]

3.2.2.2. O processo da fotocatalise

A fotocatalise é um processo alternativo que usa óxidos de um metal semiconductor como catalisador e oxigênio como agente oxidante. Muitos catalisadores foram testados com este propósito, mas o mais comum deles é dióxido de titânio.^[1]

O processo é iniciado através da irradiação UV de um semiconductor com a formação de vacâncias pela promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC):^[19]



O elevado potencial oxidante de h^+_{VB} ($E^0 = +2,70\text{V}$) pode reagir diretamente com as moléculas orgânicas ou indiretamente oxidar as moléculas orgânicas pela formação de radicais hidroxila.^[19]

Esse processo apresenta muitas vantagens comparada com outras técnicas de oxidação, no que se refere ao meio ambiente, devido à inércia dos produtos utilizados no processo pela possibilidade do uso da luz solar como fonte de radiação ultravioleta. Entretanto, a aplicação destes procedimentos em escala industrial é bastante discutida, principalmente em função das desvantagens que derivam do seu caráter heterogêneo. Neste sentido, a dificuldade de penetração da radiação em meio aquoso quem contém uma fina

suspensão de partículas opacas e a dificuldade na remoção dos fotocatalisadores, ao final do processo, constituem as principais desvantagens destes métodos. Com o intuito de contornar estes problemas, muitos trabalhos sobre a imobilização de semicondutores, em suportes como zeólitas, cerâmicas, sílicas, vidros, polímeros e outros têm sido desenvolvidos nos últimos anos. ^[1]

3.2.2.3. O processo de oxidação com ozônio

Em função de seu poder oxidante e da ausência de produtos de decomposição perigosos, o ozônio é um agente potencial no pré-tratamento de compostos refratários que, posteriormente, poderão ser removidos através de métodos convencionais. A ozonização de compostos dissolvidos em água constitui-se em uma POA, uma vez que são gerados radicais hidroxila a partir da decomposição do ozônio, e a reação pode ser catalisada pela presença de traços de outras substâncias, como metais de transição. Apesar de ser bastante potente, a ozonização isolada conduz a uma mineralização limitada de compostos orgânicos e micropoluentes de água potável ou efluentes industriais. Em função disso, vários processos combinados de oxidação (tais como o O₃/H₂O₂, UV/O₃, O₃/catalisadores etc.) vêm sendo investigados como métodos potenciais para o abatimento de compostos orgânicos em água. ^[1]

3.2.2.4. O processo de oxidação com peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um oxidante químico eficiente e de fácil manipulação, possuindo uma ampla área de aplicação, sobretudo no tratamento de efluentes. Entretanto, o processo de oxidação do peróxido de hidrogênio é, atualmente, pouco utilizado de forma isolada, uma vez que sua ação pode ser potencializada pela combinação com sistemas catalíticos ^[1] como, por exemplo, sais de metais de transição, ozônio e a radiação UV. ^[17, 20]

Processos utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante surgiram como uma alternativa viável para o tratamento de águas contendo elevadas concentrações de carbono orgânico total. O peróxido de hidrogênio não forma qualquer subproduto nocivo, e é um reagente atóxico. ^[17]

- Ozônio e peróxido de hidrogênio



- Sais de ferro e peróxido de hidrogênio

$$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^- \quad (\text{equação 4})$$
- Radiação UV e peróxido de hidrogênio

$$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV (254 nm)} \rightarrow 2 \text{HO}\cdot \quad (\text{equação 5})$$

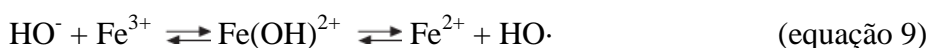
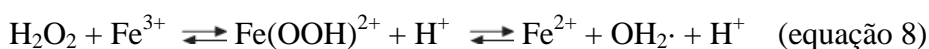
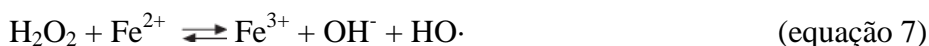
Os chamados processos de oxidação catalítica por peróxido, do tipo CWPO (*Catalytic Wet Peroxide Oxidation*) são mais potentes que aqueles que utilizam o oxidante isoladamente. Uma série de metais contendo ferro, cobre, molibdênio suportados em óxidos, argilas, zeólitas e polímeros estão sendo propostos como catalisadores para a oxidação de compostos poluentes.^[1] Estes sistemas serão abordados em maiores detalhes neste trabalho, nos itens posteriores.

3.2.2.4.1. Reagente Fenton

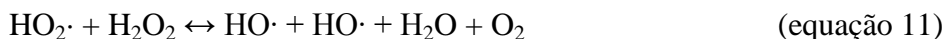
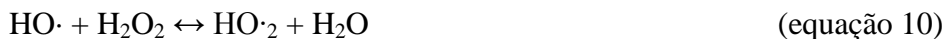
O sistema Fenton homogêneo clássico constitui-se de íons Fe^{2+} em solução de peróxido de hidrogênio,^[1, 20, 21] sendo um dos sistemas mais ativos para a oxidação de compostos orgânicos em água. A reação de Fenton baseia-se na transferência de elétrons entre o peróxido de hidrogênio e o metal, atuando como catalisador homogêneo. A reatividade deste sistema foi inicialmente observada, em 1894, pelo pesquisador Henry John Horstman Fenton, mas sua aplicabilidade só foi reconhecida em 1930, quando foi proposto o mecanismo baseado nos radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$). O reagente Fenton pode ser empregado no tratamento de águas industriais contendo uma variedade de poluentes orgânicos.^[1]

As principais etapas do mecanismo de reação utilizando o reagente Fenton estão apresentados nas equações 6 a 15.^[1]

Reações iniciais:



Reações de propagação



Reações de terminação



Na ausência de substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon ferroso como na equação 13. Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 , cujos passos são dependentes do pH como mostrado nas equações 7 e 8, formando também íons ferrosos e radicais.

Como se pode observar na equação 10 pode também atuar como seqüestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^0 = 1,42\text{V}$ *versus* ENH) que $\text{HO}\cdot$, prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de H_2O_2 , pois nesse caso, a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação à Fe^{3+} , uma vez que a reação ente Fe^{3+} e H_2O_2 é muito mais lenta que a de decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} .^[5]

A atividade catalítica desses sistemas está associada à presença do radical hidroxila, gerados a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio ativado por íons ferro, que agem como catalisador homogêneo.^[5]

A principal vantagem desse sistema é a completa degradação de contaminantes em compostos inofensivos, como por exemplo, H_2O , CO_2 e sais inorgânicos.^[20]

3.2.4.3. Foto-fenton

Recentemente, têm sido observados avanços na eficiência do processo, recorrendo-se à utilização de sistemas assistidos por radiação ultravioleta.^[22] Este aumento da eficiência é atribuído à geração de quantidades adicionais de radicais hidroxila, por fotorredução de íons

férricos formados durante a reação Fenton. A fotorredução leva a regeneração dos íons ferrosos, fechando o ciclo catalítico. ^[1]

A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido foi verificada na década de 50, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de radical $\cdot\text{OH}$, responsáveis pelas reações de oxidação.

Em solução aquosa, os íons férricos existem como aquo-complexos, como por exemplo, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em pH 0, quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. Quando complexos de Fe(III) são irradiados, ocorre transferência de um elétron do metal, chamada transferência de carga metal-ligante, que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante, formando radical hidroxila, ^[5] como mostra a equação 17.



O Fe^{2+} gerado durante a irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando seqüência à reação de Fenton. Neste contexto, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado. A utilização de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na presença de peróxido de hidrogênio sob irradiação é chamada de reação foto-Fenton. ^[5]

A absorvância de íons férricos pode se estender até a região do visível, dependendo do pH, pois o pH influencia a formação de espécies hidroxiladas, as quais apresentam maior absorção no visível. E também da presença de ligantes, como por exemplo, o ligante oxalato. A espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ apresenta máximo de absorvância em comprimento de onda de 300 nm, estendendo-se até aproximadamente 400 nm, o que permite o uso da radiação solar. ^[5]

É importante ressaltar que muitas reações fotoquímicas 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 , representado na equação 18, gera dois radicais hidroxila e pode ocorrer simultaneamente ao processo foto-fenton. ^[5, 23] No entanto sua baixa absorvância ($18,7 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ em 254 nm) faz com que tenha um papel pouco importante no processo foto-Fenton, principalmente considerando a absorção de luz pelo ferro e compostos orgânicos. ^[5]



Sendo os processos Fenton e foto-Fenton catalisados por íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos solúveis, o pH do meio tem um papel muito importante nas reações envolvidas, o que conseqüentemente afeta a velocidade de degradação. Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de Fe(III) em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com o peróxido de hidrogênio, e, conseqüentemente, a produção de $\text{HO}\cdot$. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem seqüestrar radicais hidroxila de acordo com a equação 19. ^[5]



Abaixo, estão representadas as equações envolvidas na hidrólise de espécies de Fe^{3+} a 25°C .

Equações de hidrólise das espécies	log K
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{p}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$	-37,50
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-3,00
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-6,40
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-3,10
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-23,50
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	-13,50

A partir dessas reações de hidrólise é construído o diagrama das espécies hidrolisadas de ferro em função do valor de pH. Este diagrama é mostrado na Figura 1.

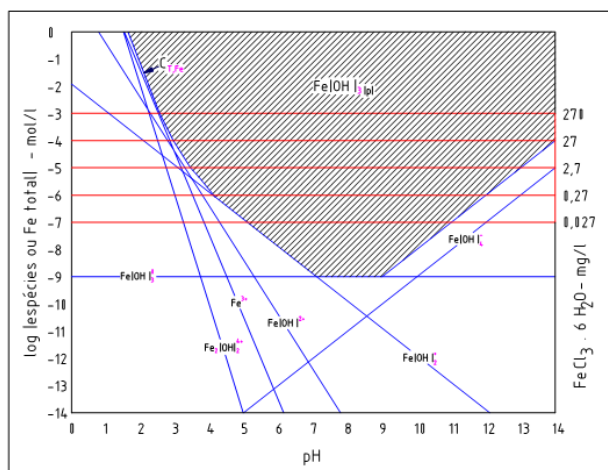


Figura 1. Diagrama de equilíbrio heterogêneo do $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Esta estreita faixa de pH em que é máxima a eficiência da reação de Fenton e foto-Fenton é uma das grandes limitações do processo, pois há a necessidade de ajuste de pH para a máxima eficiência do tratamento, além da necessidade de neutralização após tratamento para descarte em corpos d'água. ^[5]

As vantagens do processo Fenton em relação aos outros métodos também oxidantes incluem a elevada eficiência, simplicidade em degradar contaminantes, com o mínimo de resíduos possível, não necessita de equipamentos especiais que encarecem o processo, além das condições operacionais brandas (temperatura ambiente e pressão atmosférica). ^[8]

As dificuldades na utilização do processo residem no tempo de contato requerido para a oxidação, assim como na dificuldade de recuperação do reagente do sistema. Atualmente, os catalisadores homogêneos estão sendo substituídos por sistemas heterogêneos constituídos por metais suportados. ^[5]

Deve-se salientar que os processos Fenton homogêneos oferecem significante desvantagem: reações catalisadas de forma homogênea requerem de 50-80 ppm de íons ferro em solução, valor este bem acima do permitido para a União Européia que é de 2 ppm de íons ferro em águas tratadas para ser despejado diretamente no ambiente. ^[8, 22] No Brasil esse limite imposto pela legislação para o descarte de efluentes tratados é de 15 ppm de íons ferro. ^[5]

a) Processo foto-Fenton heterogêneo: processo *like*-Fenton

Devido à desvantagem associada aos processos homogêneos e com a finalidade de superá-la, recentemente, atenção tem sido dada aos processos foto-Fenton e *like*-Fenton, em que têm-se investigado o uso de diferentes óxidos de ferro, ^[1, 18] substituindo o ferro solúvel, através de um novo sistema Fenton heterogêneo. Como exemplo, cita-se a goetita, o hidróxido de ferro e o ferro suportado em sílica ou alumina. Entretanto, todos esses sistemas apresentaram baixas atividades à oxidação de compostos orgânicos, quando comparados aos catalisadores homogêneos. ^[1] Os processos heterogêneos oferecem como vantagem a separação desses catalisadores heterogêneos da solução remediada, ^[24] além de não formar lodos contendo altas concentrações de ferro, como no caso dos sistemas Fenton homogêneos, e que elevam os custos associados ao processo e poluem ambientes. ^[23]

Novas tentativas vêm sendo estudadas no desenvolvimento de catalisadores

heterogêneos preparados pela incorporação de íons ferro ou óxidos de ferro em suportes porosos. ^[8] Diferente do sistema Fenton homogêneo, em que o controle do pH entre 2-3 se faz necessário para um bom desempenho do processo, o sistema Fenton com catalisador imobilizado permite faixa de trabalho mais ampla. O ponto crucial de sistemas catalíticos heterogêneos está relacionado à resistência das espécies de ferro imobilizado a lixiviação para a solução, geralmente em condições ácidas em que ocorrem reações de Fenton. ^[22] Dessa forma, pesquisas vêm sendo direcionadas na tentativa de desenvolver novos catalisadores estáveis.

Os catalisadores heterogêneos usados na oxidação catalítica em meio aquoso podem ser classificados em três categorias: óxidos de metais de transição; metais nobres suportados e, sais de metais de transição e seus complexos. As aplicações baseadas em metais nobres (platina, rutênio, paládio, ródio, irídio e prata) e óxidos metálicos (manganês, cobalto, cobre, zinco, vanádio, níquel, ferro, bismuto e titânio), usando diversos suportes (alumina, dióxido de cério, dióxido de titânio, dióxido de zircônio e zeólitas), vêm sendo amplamente usadas. ^[1]

Esses catalisadores devem apresentar, como principais propriedades, uma elevada capacidade de conversão total, estabilidade física e química em meio ácido. Algumas dificuldades devem ser superadas, com relação à estabilidade de catalisadores heterogêneos de oxidação em condições hidrotérmicas, dentre elas: a lixiviação e a sinterização do material ativo; a perda de área superficial específica do suporte; o envenenamento dos sítios ativos por eventual evolução de monóxido de carbono, e o depósito de material orgânico e inorgânico na superfície do catalisador. Dentre os aspectos apresentados, a lixiviação do material ativo é a principal dificuldade e tem sido o aspecto mais investigado. ^[1]

O desenvolvimento de catalisadores econômicos, estáveis e ativos, que sejam eficientes na degradação de compostos orgânicos em meio aquoso, configura-se como um desafio científico e tecnológico. Neste contexto, os catalisadores de metais de transição e metais nobres, em suportes óxidos ou zeólitas tem se mostrado como mais promissores, especialmente no abatimento de fenol em efluentes. ^[1]

Diferentes materiais, orgânicos e inorgânicos, foram estudados como suporte na imobilização de espécies de ferro no processo photo-Fenton heterogêneo. ^[22] Entre outros, vale mencionar o uso de argilas como suporte para a degradação de corantes, ^[25] além de zeólitas e aluminossilicatos. ^[26] A degradação do corante Orange II usando alguns óxidos de ferro, como, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, α -FeOOH, γ -FeOOH, e δ - FeOOH, assistido por

radiação UV foi estudado por Du e colaboradores em que observaram que os óxidos de ferro anidros apresentam melhor atividade catalítica do que os óxidos de ferro hidratados. [27] Já Feng e Hu e colaboradores que também avaliaram a degradação do corante Orange II usando catalisador contendo ferro sugeriram que ambos os compostos de ferro, FeOOH e FeOOH calcinado, exibiram melhor desempenho frente ao óxido α -Fe₂O₃. [24]

Kong e colaboradores observaram que o ferro mineral (geotita e magnetita) presente no solo foi eficiente na degradação de uma mistura de diesel e querosene (1,0g.kg⁻¹). Em experimentos isolados, quando foi usado a magnetita 5% (m/m) como fonte de ferro, cerca de 80% dos contaminantes presentes no solo foram mineralizados, enquanto que a goetita 5% (m/m) mineralizou cerca de 60%. Eles também observaram que a adição sequencial de H₂O₂ é mais eficiente que a adição única. [28]

A atividade catalítica dos minerais de ferro hematita e magnetita também foi avaliada na degradação de pentaclorofenol em areia silicosa na presença de H₂O₂. Os resultados mostraram que na presença da magnetita, o contaminante foi totalmente degradado em 12h, ao passo que na presença da hematita, apenas 12%, evidenciando a maior atividade da magnetita. A explicação dos autores para o melhor desempenho da magnetita em relação a hematita consiste no fato de que a primeira é constituída por Fe²⁺ e Fe³⁺ enquanto que a hematita basicamente é composta de Fe³⁺, que catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio com menor velocidade que o Fe²⁺. [29]

3.3. Processo sol-gel

A sílica é um polímero inorgânico, consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície e forma uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes ramos de aplicação. A sílica amorfa pode ser preparada pelo método sol-gel, a partir de precursores alcóxidos. [30]

Vários precursores orgânicos de silício têm sido usados no processo sol-gel, tal como TMOS (tetrametilortosilicato), TEOS (tetraetilortosilicato), TPOS (tetrapropilortosilicato) e TBOS (tetrabutylortosilicato). Entretanto, TPOS e TBOS não são muito efetivos devido a sua baixa velocidade de hidrólise, que origina produtos com baixa cristalinidade. Também TMOS não é um precursor tão adequado uma vez que é extremamente susceptível a hidrólise. Devido

a sua moderada velocidade de hidrólise, TEOS é bastante indicado como alcóxido precursor de silício. [31]

A possibilidade de modificação da superfície do material proporciona ampla variedade de propriedades abrangendo um campo vasto de aplicações como catálise, cromatografia e preparação de materiais luminescentes. Essa modificação da superfície pode ser feita através da condensação de alcoxissilanos e/ou na preparação da sílica. [30]

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios.

A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico. [32]

Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela interação apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promove as reações de polimerização. Nesse caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares. A Figura 1 mostra o esquema da reação de gelificação para sistemas coloidais e poliméricos. [32]

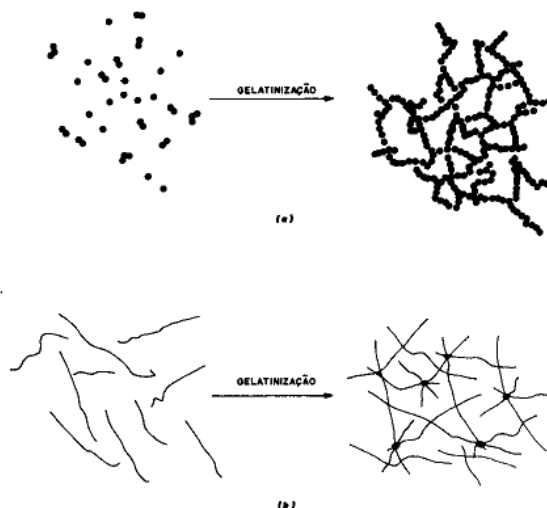


Figura 2. Esquema ilustrativo para o processo de gelatinização para sistemas a) coloidais e b) poliméricos

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. Os

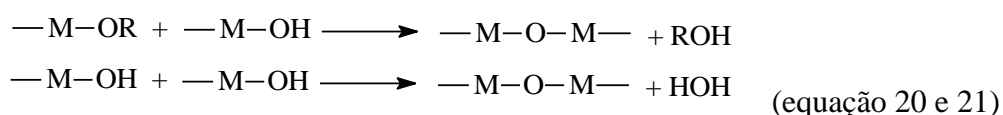
precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares. ^[32]

A hidrólise ocorre quando o alcóxido é misturado com a água, usando um álcool como solvente. As reações envolvidas seguem abaixo: ^[33]

Hidrólise:



Condensação:



Onde M é um metal e R pode ser um grupo alquila qualquer. Ambas as reações ocorrerem quase que simultaneamente e geralmente não são completas. A etapa de condensação sofre uma maior influência no processo de gelatinização; em que se obtém um precipitado ou um gel, dependendo das condições da reação. A quantidade de água adicionada é muito importante. Quando se adiciona uma pequena quantidade de água, grupos não hidrolisados podem se fazer presentes no meio reacional, já quando a quantidade de água é maior a hidrólise é completa. ^[33]

Estas etapas de hidrólise e condensação podem ser catalisadas por bases e ácidos, de modo que a cinética dessas reações são fortemente dependentes do pH. ^[32]

Alguns autores atribuem que o grau de condensação é dependente do tipo de catálise utilizada. O uso de catálise ácida conduz a aproximadamente 70% de condensação, e a básica a 90%, porém outros fatores podem influenciar na condensação, tais como: solvente, concentração dos reagentes, tipo de substituinte no precursor silano, etc. ^[30]

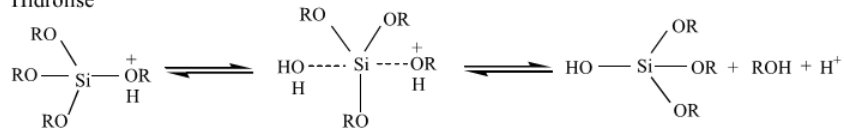
Em meio ácido, obtém-se preferencialmente géis poliméricos, enquanto que em condições alcalinas é possível preparar géis particulados (coloidais). ^[30]

As reações de hidrólise e condensação são sensíveis também a outros fatores como: temperatura de refluxo, fração de H₂O adicionada, tipo de radical alquila do precursor alcóxido, e características do solvente. ^[30]

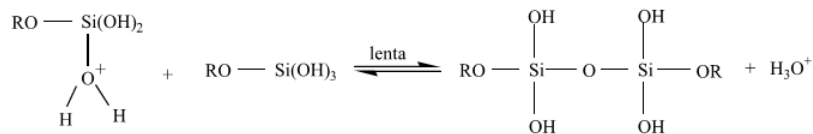
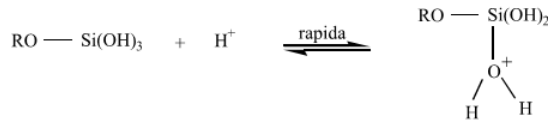
A Figura 2 mostra os mecanismos das reações de catálise ácida e básica.

CATÁLISE ÁCIDA

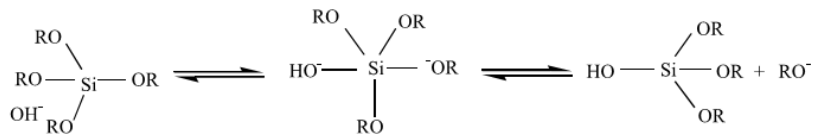
Hidrolise



Condensação



CATÁLISE BÁSICA



Condensação

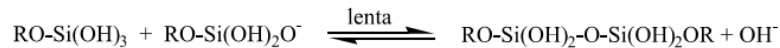
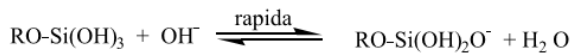


Figura 353. Mecanismos para as reações de catálise ácida e básica

O processo sol-gel pode ser dividido em dois estágios (síntese e pós-gelificação). No primeiro estágio, os reagentes são hidrolisados e condensados para obter o gel, como mencionado anteriormente. O segundo, ou estágio pos-gelificação, envolve o processo de secagem ou calcinação do gel: evaporação de água e solvente, eliminação de resíduos orgânicos, e superfície do sólido acompanhado de mudanças estruturais. Durante o processo secagem, a rede é contraída até a obtenção de um xerogel. Na etapa de calcinação (200°C - 600°C), o gel se torna mais denso e adquire um aspecto vítreo.^[30]

Quando a solução inicial contém um metal de transição, a estrutura final e propriedades eletrônicas do gel são modificadas devido à reestruturação da rede de sílica em torno do metal de transição. Estudos anteriores,^[33] mostram que parte do metal fica ligado a matriz de sílica até se tornar saturado. O restante deles fica na superfície, onde interage

fortemente com os grupos hidroxilas presente. Além do mais o metal tem um efeito catalítico sobre a reação de condensação, que reflete na velocidade de polimerização. O tempo de gelatinização é menor se comparado ao TEOS puro. ^[33]

As principais vantagens desse método de síntese estão relacionadas: à possibilidade de controle das propriedades finais do material e estrutura predeterminada (dependendo das condições experimentais); ao controle da microestrutura e homogeneidade dos produtos; a garantia de obtenção de produtos com dimensões em escala nanométrica; a possibilidade de embutir moléculas e biomoléculas, com estabilidade e manter as propriedades originais, mesmo dentro da matriz de sílica. ^[34] Ainda, representa uma solução eficaz para a tendência de nanopós em agregar, o que garante uma dispersão homogênea de partículas de óxido metálico na matriz de sílica. ^[35]

As propriedades finais dos nanocompostos obtidos são essencialmente determinadas por alguns parâmetros sol-gel, tanto na composição química, bem como as condições de reações: o metal e os precursores de silício, suas concentrações, razão molar dos reagentes, a natureza do catalisador, os valores de pH e temperatura. Todos os fatores mencionados oferecem uma grande influência no tamanho e distribuição das partículas, e na fase de óxido de ferro obtido. ^[35]

3.4. Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro desempenham um papel importante no tratamento de águas contaminadas. A versatilidade e estrutura química variável dos óxidos de ferro é resultado da existência dos dois estados de oxidação do ferro, Fe^{2+} e Fe^{3+} em uma ampla faixa de pH e o fenômeno de condensação. ^[36]

A grande popularidade dos óxidos de ferro como catalisadores provém de sua ampla aplicação devido ao fácil manuseio, custos relativamente baixos, caráter atóxico e principalmente é ambientalmente seguro. Catalisadores de óxidos de ferro são amplamente usados em laboratório, na indústria e em processos ambientais. ^[37]

Óxidos de ferro são compostos que são comumente encontrados na natureza e facilmente sintetizados em laboratórios. Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são a magnetita (Fe_3O_4), magemita ($\gamma-Fe_2O_3$) e hematita ($\alpha-Fe_2O_3$). Eles são coloridos, variando entre amarelo, marrom e vermelho dependendo da estrutura e concentração do

metal.

Quase todos os óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro são cristalinos. O grau de ordenação de suas estruturas bem como tamanho do cristal, contudo, são variáveis e dependem das condições sob as quais foram formados. ^[38] Neste item será abordado apenas a fase hematita, fase de óxido de ferro obtida no óxido misto $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Hematita é extremamente estável em condições ambientes, e geralmente é obtida como produto final nas transformações de outros óxidos de ferro. A estrutura cristalina desse óxido pode ser descrita em termos de planos “pacotes fechados” de ânions oxigênio com cátions ferro em arranjos octaédricos. Na hematita, íons de oxigênio estão em um arranjo hexagonal, com íons Fe (III) que ocupam posições octaédricas. ^[38] como mostra a Figura 3.

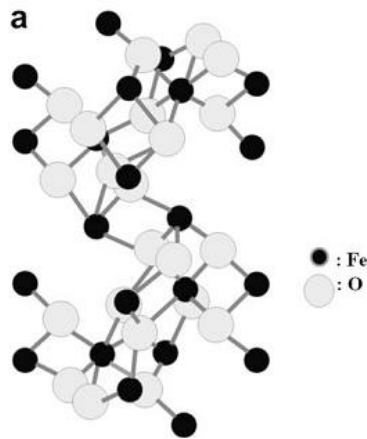


Figura 454. Estrutura cristalina da hematita

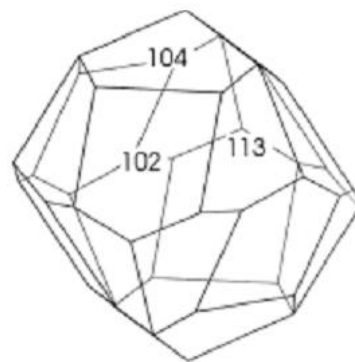


Figura 5. Forma do cristal romboédrico da hematita

A hematita possui cela unitária hexagonal como mostra a Figura 4. com $a_h = 0,5034$ nm e $c_h = 1,375$ nm. Também pode ser associada a sistema romboédrico com $a_{rh} = 0,5427$ nm

e $\alpha = 55.3^\circ$. [39]

A configuração eletrônica do íon Fe^{3+} é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ e para o íons Fe^{2+} é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$. Para os óxidos de ferro, são os elétrons 3d do ferro que determinam as propriedades eletrônicas, magnéticas, e algumas propriedades espectroscópicas, uma vez que os orbitais contendo esses elétrons são de maior interesse. [39, 47]

O processo responsável pelas cores dos óxidos de ferro são a absorção e o espalhamento de luz. As cores vermelho e amarelo dos óxidos de ferro (III) são resultantes da absorção de luz na parte azul-verde do espectro visível. Quando a absorção é muito maior que o espalhamento ao longo da região do visível, os óxidos de ferro são pretos, e sua cor é dada pela mistura do espalhamento e absorção de luz nessa faixa. [39]

Óxidos de ferro como catalisadores tem sido bastante usados para acelerar varias reações em processos incluindo a oxidação do monóxido de carbono, redução de óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre por CO, síntese de hidrocarbonetos, decomposição catalítica de corantes industriais, conversão de fenol e outros compostos aromáticos ambientalmente tóxicos, e oxidação catalítica de outros compostos orgânicos. [37]

Muitos tipos de óxidos mistos Fe-Si tem sido sintetizados através da metodologia sol-gel para uso em aplicações ambientais, catálise e como novos materiais magnéticos.

Bordiga e colaboradores estudaram a substituição dos sítios de Si^{4+} com 1-2% m/m Fe^{3+} em silicatos para uso como suporte catalítico. O comportamento magnético de Fe_2O_3 em SiO_2 amorfa com 20-35% m/m foi investigada para uma série de materiais. [41]

Outros autores tem usado matriz de sílica como suporte de nanopartículas de ferro metálico, preparadas pela redução de partículas de óxido de ferro em compostos $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. [41]

Jitianu e colaboradores estudaram a influencia do precursor de sílica na formação de nanopartículas de óxido de ferro em sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pelo método sol-gel. Em seu trabalho o autor estudou dois tipos de alcóxido de silício na síntese de nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ com quantidade final de ferro de 3% m/m. Ele observou que a principal diferença entre os materiais obtidos foi a temperatura de formação do Fe_2O_3 , sendo 1000°C para TEOS e 200° com MTEOS. [42]

López e colaboradores [33] estudaram as diferentes propriedades da sílica dopada com óxidos de ferro preparada pelo método sol-gel. Os sólidos foram preparados com diferentes quantidades de ferro e receberam tratamento térmico em diferentes temperaturas. O autor

defende a idéia de que quando a solução inicial contém o metal em excesso, parte dele é ligado a rede de sílica internamente e parte se liga a superfície da sílica por interações com os grupos OH da superfície. [33]

Barick relatou seu estudo relacionado às propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de γ - e ϵ -Fe₂O₃ dispersos em matriz de sílica amorfa, sintetizadas através do processo sol-gel com fração molar Fe/Si de 0,05-0,2, e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico. Seu estudo mostrou que o ambiente químico dos íons férricos e a estrutura do gel sofrem muitas mudanças durante o processo de preparação, dependendo da concentração de Fe³⁺ e temperatura de tratamento térmico que influencia fortemente as propriedades magnéticas e estruturais das amostras. [44]

A interação do óxido de ferro com a sílica em nanocompósitos de Fe₂O₃-SiO₂ preparados por método de sol-gel foi investigado por Bruni e colaboradores através de *Near-, Mid-, Far-IR*, e ²⁹Si MAS- e ¹H NMR. A síntese foi realizada com teor de 17% m/m Fe/Si, usando-se TEOS e Fe(NO₃)₃ como precursor de silício e ferro, respectivamente. Os autores afirmam que os resultados obtidos sugerem a exclusão da hipótese dos íons Fe³⁺ estarem inseridos na rede de sílica. [45]

Alguns autores investigaram as propriedades magnéticas e estruturais de nanocompósitos preparados pela gelificação de uma mistura de TEOS em solução alcoólica e Fe(NO₃)₃ e tratamento térmico a 900°C. Nanopartículas do óxido de ferro foram obtidos, com tamanho entre 3-10 nm que eram na maioria amorfa antes de tratadas a T > 700°C. [46]

3.5. Técnicas de caracterização

Várias técnicas permitem obter informações sobre a estrutura, níveis de energia e ligações químicas, podendo-se citar como exemplo: ressonância magnética nuclear, difração de elétrons, de nêutrons e de raios X, efeito Mössbauer, espectroscopia Raman e no infravermelho, etc.

Este trabalho limita-se as técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e no infravermelho, ultravioleta-Visível, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica e potencial zeta.

3.5.1. Difração de raios X

As técnicas de difração, particularmente as que usam raios X, são métodos importantes para a determinação estrutural. Este método fornece informações sobre a natureza e os parâmetros detalhados do reticulado cristalino, assim como o tamanho, a perfeição e a orientação dos cristais. A técnica permite identificar as fases presentes no material.

O método permite a determinação inequívoca das posições dos átomos e íons que constituem um composto iônico ou molecular e, assim, permite a descrição das estruturas em termos de detalhes tais como comprimentos de ligação, ângulos e posições relativas de íons e moléculas numa célula unitária.^[47]

Difração é a interferência entre ondas, o que ocorre como resultado da presença de um objeto no caminho destas. Os raios X são espalhados pelos elétrons dos átomos e a difração pode ocorrer para um arranjo periódico de centros espalhadores separados por distâncias semelhantes à do comprimento de onda da radiação, tais como os que existem nos cristais.^[47]

A intensidade da difração depende de detalhes da estrutura do cristal e da identidade dos átomos. A facilidade dos átomos espalharem os raios X depende de quantos elétrons eles possuem e das suas posições na célula unitária. Há duas técnicas principais de difração de raios X: o método de pó, no qual os materiais sendo analisados estão numa forma policristalina, consistindo de milhares de cristalitos com dimensão de uns poucos micrômetros ou menos, e a difração de monocristal, onde o composto se apresenta como um monocristal com dimensão de varias dezenas de micrômetros ou maior.^[47]

a) Difração de raios X de pó

Um feixe de raios X, ao incidir sobre uma amostra policristalina, é espalhado em todas as direções. Como resultado, cada plano de átomos separado por um espaçamento de rede diferente no cristal dá origem a um cone de intensidade de difração. Cada cone consiste de um conjunto de pontos distintos, mas muito próximos, e cada um deles representa a difração de um único cristalito dentro da amostra em pó. Como há um número muito grande de cristalitos, estes pontos se agrupam para formar o cone de difração.^[47]

O número e as posições dos máximos de difração, que são normalmente chamados de reflexões, dependem dos parâmetros da célula unitária, sistema cristalino, tipo de rede e comprimento de onda usado para coletar os dados; a intensidade dos picos depende dos tipos

e posições dos átomos presentes. Quase todo sólido cristalino tem um padrão único de difração de raios X de pó em termos das posições e intensidades das reflexões observadas. Nas misturas de compostos, cada fase cristalina presente contribui para o padrão de difração de pó com o seu próprio e único conjunto de linhas, e as intensidades relativas dos conjuntos de linhas da mistura depende das quantidades presentes e da capacidade das estruturas de espalharem os raios X. ^[47]

A difração de raios X de pó é usada rotineiramente na investigação da formação de fases e das variações nas estruturas dos sólidos. A síntese de um óxido metálico pode ser confirmada coletando-se um padrão de difração de pó e demonstrando que os dados são consistentes com uma fase única e pura do material. A presença ou ausência de certas reflexões nos padrões de difração permite a determinação do tipo de rede. ^[47]

3.5.2. Técnicas espectroscópicas

Espectroscopia produz espectros resultantes da interação da radiação eletromagnética com a matéria. O tipo de interação (eletrônica ou transmissão nuclear, vibração molecular) depende do comprimento de onda da radiação. As técnicas mais aplicadas são infravermelho, Mössbauer, ultravioleta-visível, e mais recentemente Raman e espectroscopia de fotoelétrons por raios X. ^[39]

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Diretamente obtém-se as diferenças (transições) entre estes e a partir destas medidas determina-se as posições relativas dos níveis energéticos. No caso de moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e Raman e as rotacionais na região de microondas (em casos particulares, também no infravermelho longínquo). As diferentes regiões espectrais exigem espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados. Assim, cada tipo de espectroscopia tem uma tecnologia própria. ^[48]

3.5.2.1. Espectroscopia no Infravermelho e Raman

A espectroscopia vibracional é usada para caracterizar os compostos em termos da força e do número de ligações que estão presentes. Ela é usada para detectar presença de compostos conhecidos; acompanhar as variações de concentração de uma espécie durante uma reação; determinar os constituintes de um composto desconhecido; determinar a estrutura mais provável de um composto e medir propriedades das ligações (constante de força).^[47]

Uma ligação em uma molécula se comporta como uma mola: o seu estiramento por uma distância x produz uma força de restauração F . Para pequenos deslocamentos, a força de restauração é proporcional ao deslocamento sendo $F=-kx$, onde k é a constante de força da ligação; quanto mais rígida a ligação, maior será a constante de força.^[47]

As energias vibracionais geralmente são expressas em termos no número de onda ν , o inverso do comprimento de onda ($\nu = \omega/2\pi c$); valores típicos de ν situam-se na faixa de 300 a 3800 cm^{-1} . Uma molécula consistindo de N átomos pode vibrar de $3N-6$ maneiras diferentes, se ela não for linear, e de $3N-5$ maneiras diferentes, se for linear. Essas vibrações são chamadas de modos normais de vibração. Os modos são rotulados ν_1 e ν_2 etc. e algumas vezes recebem nomes designativos, tais como estiramento simétrico e antissimétrico. Os modos típicos de deformação angular ocorrem em frequências mais baixas do que os modos de estiramento e dependem das massas dos átomos. Somente modos normais que correspondem a uma mudança no momento de dipolo elétrico podem interagir com a radiação infravermelha, de forma que somente estes modos são ativos na produção do espectro infravermelho.^[47]

Fisicamente, os dois processos Raman e infravermelho, são diferentes. A absorção no infravermelho ocorre quando a frequência da radiação, multiplicada pela constante de Planck, tem o mesmo valor da diferença de energia entre os dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética. No espalhamento Raman uma radiação, geralmente no visível ou no ultravioleta, interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde a diferença de energia entre dois estados vibracionais. Considerando os mesmos estados vibracionais, a frequência Raman seria a mesma do infravermelho.^[48]

Para um modo vibracional ser ativo no infravermelho é necessário que haja variação

do momento dipolar durante essa vibração. O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear e quando a molécula vibra o momento de dipolo pode sofrer variação. A atividade no Raman difere no sentido de que o momento de dipolo a ser considerado é o induzido pela radiação eletromagnética, isto é, deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração.^[48]

Na espectroscopia infravermelha o espectro vibracional de um composto é obtido pela exposição da amostra à radiação infravermelha e pelo registro da variação da transmissão com a frequência. Já na espectroscopia Raman a amostra é exposta a uma radiação laser intensa na região visível do espectro.^[47]

O efeito Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula. Embora, como resultado a molécula passa de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação e deve-se esperar que as regras de seleção sejam diferentes das consideradas no infravermelho. No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, diferentemente do infravermelho onde se considera a variação deste momento dipolar com a vibração.^[48]

Em uma descrição abreviada, o efeito Raman corresponde ao espalhamento inelástico de luz, onde a partir da diferença de energia do fóton incidente e espalhado podemos obter as frequências vibracionais da molécula,^[49] ou ainda pode-se dizer que no espalhamento inelástico de luz, a radiação eletromagnética interage com a matéria através de seu campo elétrico, levando-a até um estado virtual da molécula. Esse estado virtual pode ter sua energia relaxada de dois modos: a molécula pode retornar ao estado vibracional original ou pode retornar a outro estado de diferente energia. No primeiro caso, tem-se o espalhamento elástico de luz, ou espalhamento Rayleigh (Figura 5.b.), responsável pela coloração azul do céu, enquanto que no segundo caso tem-se o espalhamento inelástico, ou espalhamento Raman.^[50]

O espalhamento inelástico de luz pode resultar tanto em um fóton de menor energia, quanto em um fóton de maior energia. No primeiro caso, o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e o fóton espalhado a deixa em um estado vibracionalmente excitado (Figura 5.a.); a diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado corresponde, portanto, à energia necessária para excitar esse nível vibracional. O mesmo acontece caso o fóton espalhado tenha maior energia que o fóton incidente: devido a distribuição de Boltzaman, existe um numero finito de moléculas que, nas condições

ambientes, já estão “vibracionalmente” excitadas (Figura 5.c.) e quando a molécula retorna ao estado fundamental a partir de um estado virtual, um fóton com maior energia do que o fóton incidente é criado. ^[50]

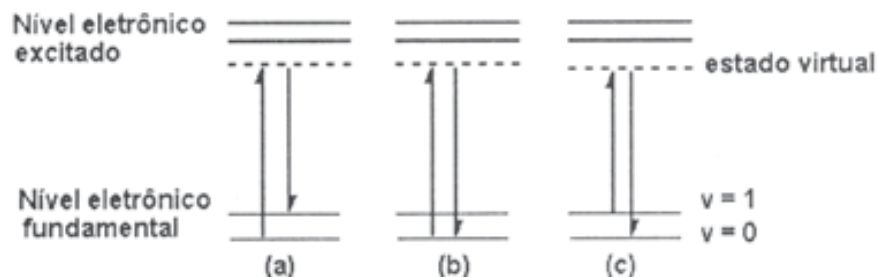


Figura 6. Espalhamento de luz: a) espalhamento inelástico (região de Stokes); b) espalhamento elástico (Rayleigh); c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes).

No primeiro caso mencionado, tem-se o espectro Raman na chamada região Stokes (fóton espalhado com energia menor que a do incidente), enquanto que no segundo, na região anti-Stokes (fóton espalhado com energia maior que a do incidente). Além da diferença de energia em valores absolutos, o espectro registrado nessas duas regiões apresenta significativas diferenças de intensidade, já que na região anti-Stokes a intensidade de uma banda é diretamente proporcional à população no nível vibracional à energia necessária para popular esse nível. ^[50]

3.5.2.2. Espectroscopia Ultravioleta-visível

A espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) é a observação da absorção da radiação eletromagnética nas regiões do visível (Vis) e do ultravioleta (UV) do espectro. Ela é algumas vezes chamada de espectroscopia eletrônica, porque a energia é usada para excitar as espécies para níveis de energia eletrônicos mais altos. As energias e as intensidades destas transições fornecem informações sobre a estrutura eletrônica e o ambiente químico; variações nas propriedades espectrais são usadas para acompanhar o progresso das reações. ^[47]

A absorvância, A , de uma amostra é definida como:

$$A = \log (I_0/I) \quad (\text{equação 23})$$

Onde, I_0 é a intensidade incidente e I é a intensidade medida após passar através da amostra.

A equação empírica da Lei de Beer-Lambert é usada para se relacionar a absorvância com a concentração molar $[J]$ da espécie absorvedora J e o caminho óptico (l).

$$A = \varepsilon [J] l \quad (\text{equação 24})$$

Onde ε é o coeficiente de absorção molar, (ainda chamado algumas vezes de coeficiente de extinção).^[47]

As transições de transferência de carga – envolvendo $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ ou $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ - são responsáveis principalmente pela absorção no visível. Eles produzem uma banda de absorção centrada na região do UV-próximo, que se estende até a região visível. Essa banda de absorção intensa é sobreposta por bandas devido a transições de campo ligante (entre 550-900 nm) e processo de excitação dupla em aproximadamente 450 nm. As transições d-d contribuem mais para a cor dos óxidos de ferro que seria esperado, devido a interações entre pares de $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$.^[51]

Essa técnica é útil no estudo do estado eletrônico dos íons de metais de transição.

3.5.3. Métodos Térmicos

A análise térmica é a análise da variação de uma propriedade da amostra, a qual está relacionada com uma mudança imposta na temperatura. A amostra geralmente está no estado sólido e as variações que ocorrem durante o aquecimento incluem fusão, mudança de fase, sublimação e decomposição.

A análise da variação da massa de uma amostra durante o aquecimento é conhecida como análise termogravimétrica (TGA- *Thermogravimetric analysis*). As medidas são feitas usando-se uma termobalança, a qual consiste de uma microbalança eletrônica, um forno de temperatura programável e um controlador que permite que a amostra seja simultaneamente aquecida e pesada. A balança e o forno estão situados dentro de um sistema fechado, de forma que a atmosfera pode ser controlada.^[47]

O método de análise térmica mais empregado é a análise térmica diferencial (DTA- *differential thermal analysis*). Nesta técnica, a temperatura da amostra é comparada com a de um material de referência enquanto ambas são submetidas ao mesmo processo de aquecimento. Num instrumento de DTA, a amostra e a referência são colocadas em porta-amostras de baixa condutividade térmica, situados dentro das cavidades do bloco de um forno. A temperatura do forno é aumentada linearmente e a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é lançada em gráfico contra a temperatura do forno. Ocorrendo um evento endotérmico dentro da amostra, a temperatura da amostra ficará atrás da referência e

aparecerá um mínimo na curva de DTA. Se ocorrer um evento exotérmico, então a temperatura da amostra excederá a da referência e aparecerá um máximo na curva. As amostras de referência mais comuns para a análise de compostos inorgânicos são a alumina, Al_2O_3 , e o carborundum, SiC .^[47]

3.5.4. Potencial zeta

Partículas em suspensão aquosa geralmente têm suas superfícies carregadas eletricamente. Se aplicarmos um campo elétrico essas partículas carregadas se moverão na direção dos pólos negativos ou positivos do campo aplicado. A velocidade com que elas se movem é proporcional a magnitude da carga.^[52]

O fenômeno que se segue à formação de cargas elétricas superficiais é a atração de íons com carga oposta à da superfície, e conseqüentemente, há a formação de uma camada de íons ligada à superfície do sólido. Esta primeira camada está rigidamente ligada à superfície, quase imóvel, que adere firmemente a partícula coloidal. O raio da esfera que captura essa camada rígida é chamado de raio de cisalhamento, e é o fator determinante na mobilidade destas partículas. A segunda região é uma atmosfera de íons móveis, atraídos pela unidade carregada e com sinal de carga oposto ao da partícula. A camada interna de carga e a atmosfera iônica externa constituem a dupla camada elétrica.^[53]

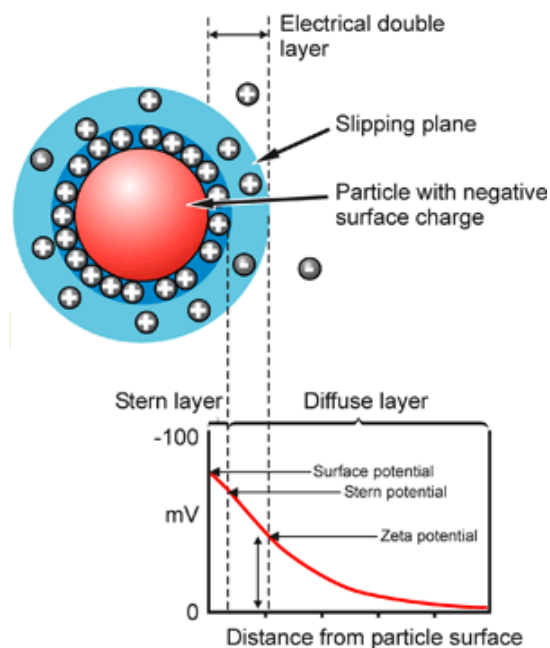


Figura 7. Representação esquemática do potencial zeta

Com a formação da dupla camada, aparece também um potencial eletrostático entre o raio de cisalhamento e o interior do meio de imersão, a este potencial se dá o nome de potencial eletrocinético ou potencial zeta. [54]

A maior fonte de estabilidade de colóides é justamente a repulsão eletrostática entre as partículas suspensas em um meio. Assim, medindo-se o potencial destas partículas, é possível obter informações sobre a estabilidade de um colóide. De maneira geral, potenciais maiores que 30mV dão origem a suspensões estáveis. [54]

As propriedades de uma superfície são regidas pelas forças eletrostáticas que se formam na interface. Para o conhecimento das propriedades físicas de uma superfície e do comportamento coloidal dos sistemas, a caracterização da carga presente na interface é importante. [55]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese do óxido misto $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

O óxido misto Fe/Si foi obtido através do processo sol-gel, usando $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) como precursor de silício e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor de ferro. Foram preparadas amostras com concentração de 5% e 15% Fe/Si.

A síntese sol-gel foi realizada pela dissolução de cloreto férrico em etanol. A essa solução foi então adicionado, lentamente e sob agitação, TEOS (tetraetilortosilicato). Logo após adicionou-se o catalisador. Dois catalisadores foram testados, HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. A solução foi deixada à temperatura ambiente até a formação do gel, e posterior solidificação. Este foi seco em estufa a 50°C , triturado e peneirado. Em seguida foi submetido a tratamento térmico em atmosfera oxidante a 350°C e 600°C por 3h cada temperatura. A Figura 7 ilustra este procedimento.

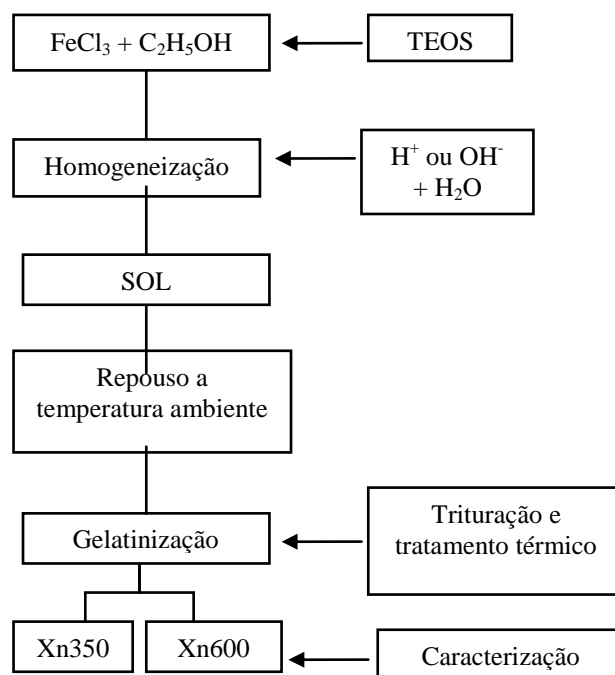


Figura 8. Fluxograma representativo da síntese do óxido misto $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

As amostras foram nomeadas usando a nomenclatura: An – para os materiais obtidos através da síntese utilizando rota ácida, e Bn – por rota básica, em que “n” indica o número

que representa a porcentagem de ferro, e o número algébrico indica a temperatura do tratamento térmico. A Tabela 1 apresenta as condições experimentais da síntese do óxido misto através do processo sol-gel.

Tabela 1. Condições experimentais da síntese do óxido misto

Amostra	Tipo de catalisador	Teor de Fe/Si	Temperatura do tratamento térmico
A150	HCl	5%	50°C
A1350	HCl	5%	350°C
A1600	HCl	5%	600°C
A250	HCl	15%	50°C
A2350	HCl	15%	350°C
A2600	HCl	15%	600°C
B1350	NaOH	5%	350°C
B1600	NaOH	5%	600°C
B250	NaOH	15%	50°C
B2350	NaOH	15%	350°C
B2600	NaOH	15%	600°C

4.2. Caracterização do óxido misto $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

O material obtido na síntese foi submetido a algumas análises para caracterização, que estão citadas abaixo.

As medidas de difração de raios X, Potencial-zeta, espectroscopia no infravermelho e Raman e espectroscopia no ultravioleta-visível, foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, LIEC, do departamento de Química da UFSCar. A análise por MEV foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do departamento de Física da USP- São Carlos, e também no Laboratório de Microscopia Eletrônica do departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG.

As demais análises foram realizadas na Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO.

4.2.1. Espectroscopia no infravermelho e Raman

Os espectros vibracionais na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos em equipamento do tipo Bruker-EQUINOX 55, na região de 4000 a

400 cm^{-1} . Para cada amostra foram realizadas 32 varreduras. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e as amostras preparadas na forma de pastilhas usando KBr como dispersante. Para tratamento de dados foi realizado um alisamento usando um filtro com 5 pontos.

Os espectros Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) foram obtidos usando um equipamento Bruker-RFS 100, com laser de infravermelho e linha de 1064 nm como fonte de excitação, com potência de saída ajustável. As amostras foram colocadas em porta-amostra apropriado (inox) e as varreduras foram realizadas de 1000 a 80 cm^{-1} . Para cada amostra foram realizadas 128 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

4.2.2. Espectroscopia no ultravioleta-visível

Os espectros eletrônicos de refletância difusa na região do ultravioleta-visível foram obtidos em um espectrofotômetro UV-VIS-NIR Cary-5G Varian na faixa de comprimento de onda de 200 a 1200 nm.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização morfológica do material foi realizada em duas ocasiões distintas.

As primeiras análises foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu modelo SSX-550, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia de Materiais - UEPG. E posteriormente, no Laboratório de microscopia eletrônica de varredura do departamento de Física, da USP-IFSC usando microscópio eletrônico digital Zeiss modelo DSM-960. As amostras foram fixadas em porta-amostra metálico utilizando uma fita condutora de carbono e recobertas com um filme condutor de ouro. As micrografias dos materiais foram obtidas com um aumento de até 20.000 vezes.

4.2.4. Análise térmica

As análises termogravimétricas (TG/DTA) foram realizadas em equipamento da Seiko, modelo 6300, de análise simultânea TGA/DTA com rampa de aquecimento

temperatura entre 20-1000°C, com taxa de 10°C/minuto e atmosfera de ar.

4.2.5. Difração de raios-X

A caracterização das fases cristalinas foi realizada em um difratômetro de raios-X da marca Rigaku. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com velocidade de varredura de 2°/min, corrente de 150mA e tensão de 40kV, e variando-se 2θ de 10° a 90°. Os resultados obtidos foram comparados com os padrões pelo método computacional empregando o software Search Match.

O diâmetro médio, D, dos cristalitos foram estimados através do plano de reflexão (104), pela equação de Scherrer (25):^[56, 57]

$$D \approx \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{equação 25})$$

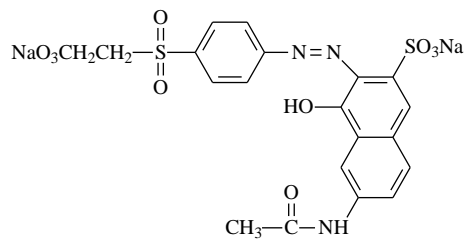
Onde, D é o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda de raios X incidente, θ é o ângulo de difração, e β é a largura a meia altura do pico.

4.2.6. Potencial Zeta

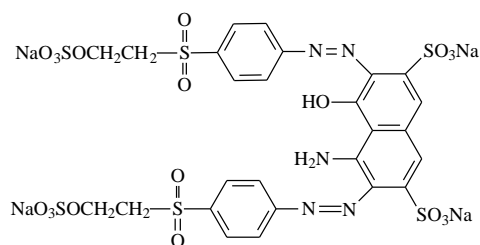
Para a determinação do Potencial Zeta das amostras foi utilizado um analisador de Potencial Zeta Brookhaven, designado para uso com aproximadamente 1,5 mL de suspensão de partículas ou soluções de macromoléculas. A suspensão foi preparada usando 50 mg de amostra em solução de KCl 0,01 mol.L⁻¹ dispersa através de ultra-som por cinco minutos. Para o ajuste do pH foi usado soluções de HCl e KOH 1,0 mol.L⁻¹ e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

4.3. Processo *like*-Fenton

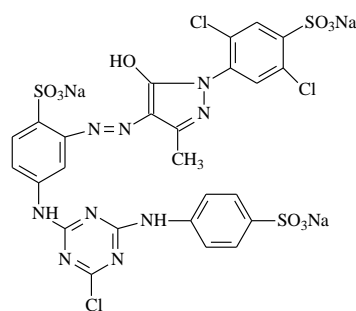
Para os estudos de degradação foram utilizados alguns corantes modelos, são eles: Preto reativo 5, Laranja reativo 16, Azul reativo 19 e Amarelo brilhante 3G-P. As estruturas desses corantes estão apresentadas na Figura 8.



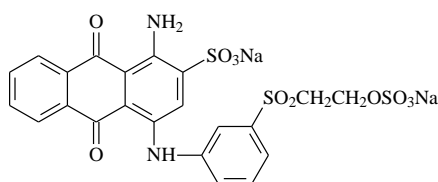
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 9. Estruturas químicas dos corantes: a) laranja reativo 16, b) preto reativo 5, c) amarelo brilhante 3G-P, d) azul reativo 19

4.3.1. Otimização das variáveis operacionais

A eficiência do processo foto-Fenton depende de algumas variáveis operacionais, dentre as quais se destacam: pH, concentração de peróxido de hidrogênio, concentração de ferro entre outras. Por este motivo, o efeito dessas variáveis na degradação foi avaliado por meio de planejamento fatorial. Neste tipo de planejamento as variáveis de interesse, que

realmente apresentam influência significativa nas respostas, são avaliadas simultaneamente.

Foi realizado um planejamento fatorial 2^4 , com o objetivo de avaliar o impacto de quatro variáveis: pH e concentração de H_2O_2 , temperatura do tratamento térmico do material e rota de síntese. A Tabela 2 mostra os níveis inferior e superior, respectivamente, de cada um dos fatores. Foram considerados ótimos os valores que produziram as melhores respostas, ou seja, a melhor eficiência na degradação do corante modelo.

Tabela 2. Níveis do planejamento fatorial 2^4

Fatores	(-)	(+)
1: pH	3,0	6,0
2: [H₂O₂] (mg/L)	50	100
3: T_M (°C)	350	600
4: Rota da síntese	ácido	básico

Nota: T_M é a temperatura do tratamento térmico do óxido misto SiO₂/Fe₂O₃

Os planejamentos foram realizados em duplicata. Para o cálculo dos efeitos foi utilizado um programa quimiométrico de tratamento de dados *Design-Expert*®Software.

4.3.2. Estudo de degradação

O processo foto-Fenton foi realizado em um reator fotoquímico convencional, equipado com refrigeração por água, e agitação mecânica. A radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W), sem o vidro protetor, inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex (ensaios com radiação visível) (Figura 9). Foram adicionadas ao reator amostras de 200 mL da solução do corante Preto Reativo 5 com concentração de 50 mg.L⁻¹ com 500 mg do óxido misto Fe₂O₃/SiO₂ e quantidades já otimizadas de H₂O₂. O pH da solução foi ajustado para 3,0, conforme o planejamento fatorial de experimentos. Alíquotas da solução foram coletadas a cada 10 minutos para controle analítico.

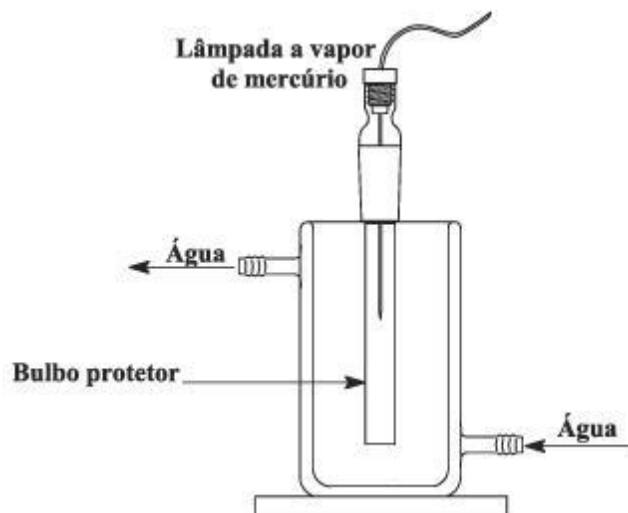


Figura 1055. Reator fotoquímico^[9]

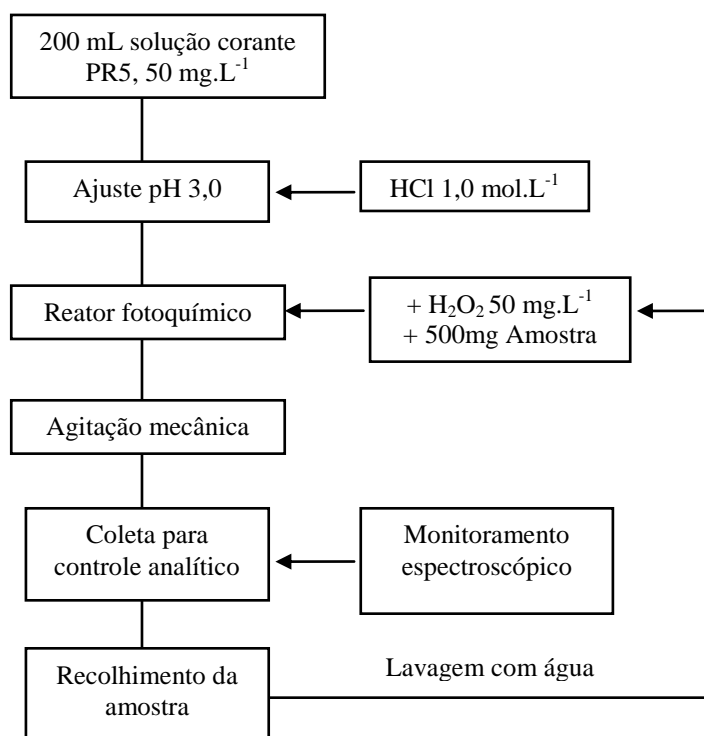


Figura 11. Fluxograma representativo do sistema de degradação através do processo foto-Fenton

4.3.3. Controle analítico

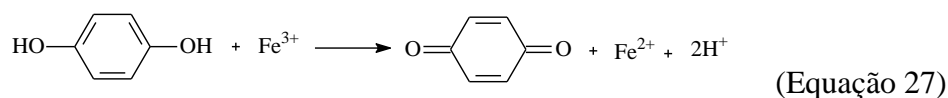
O monitoramento espectroscópico dos corantes modelos durante o processo de degradação foi realizado através de espectroscopia no ultravioleta-visível, em espectrômetro UV-Vis da marca VARIAN modelo Cary 3000, utilizando cubetas de quartzo com caminho

óptico de 1 cm. Como referencia foi utilizado água destilada. Como resposta a degradação, foi utilizada a porcentagem de descoloração após o tempo de reação, parâmetro que foi calculado através da redução da absorbância no comprimento de onda de absorbância máxima dos corantes modelos. Assim a degradação foi analisada como segue:

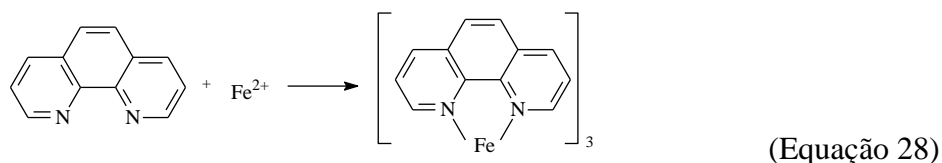
$$\% \text{Degradação} = \left(\frac{1 - A_{\text{corante},t}}{A_{\text{corante},0}} \right) \times 100\% \quad (\text{equação 26})$$

Sendo: $A_{\text{corante},t}$ e $A_{\text{corante},0}$ a absorbância do corante no tempo t e 0 , respectivamente.

O acompanhamento de íons ferro foi realizado espectrofotometricamente, por meio de metodologia fundamentada na reação de complexação do Fe^{2+} com o-fenantrolina.

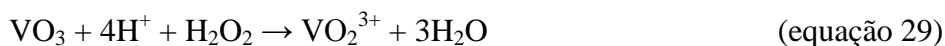


A concentração de Fe^{3+} é avaliada após redução com hidroquinona (equação 27). Os íons ferrosos reagem com o-fenantrolina (equação 28), formando um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508nm).^[59]



As concentrações foram determinadas a partir de uma curva analítica elaborada com sulfato ferroso amoniacal, na faixa de concentração compreendida entre 0,4 e 4,0 mg.L^{-1} .

A concentração residual de peróxido de hidrogênio é um parâmetro importante no processo de degradação por reação foto-Fenton, visto que uma vez consumido, a reação não prossegue, sendo necessária a sua reposição. Para isto, o método proposto baseia-se na reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio. Neste procedimento, o peróxido de hidrogênio reage com o metavanadato de amônio, formando o cátion peroxovanádio, que absorve fortemente em 446 nm, segundo a equação 29.^[60, 61]



Curvas analíticas foram elaboradas a partir de soluções de peróxido de hidrogênio nas concentrações de 10-70 mg.L^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do óxido misto $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

5.1.1. Espectroscopia no infravermelho

Para todos os materiais foram identificadas bandas vibracionais características da sílica, em aproximadamente 3400, 1200, 1090, 950, 800, 750 e 460 cm^{-1} .

A Figura 11 mostra o espectro infravermelho do material sintetizado na ausência de ferro.

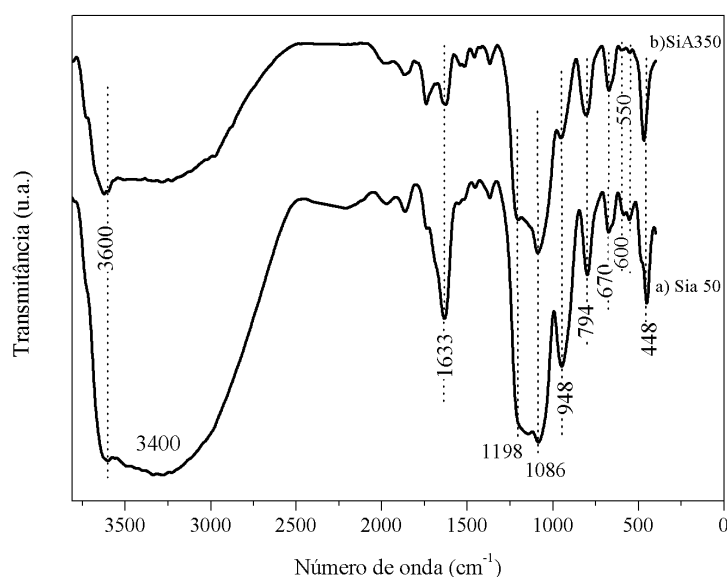


Figura 12. Espectro infravermelho do material obtido na ausência de ferro a) seco a 50°C e b) tratado termicamente a 350°C

Observa-se uma ampla banda de absorção entre 3750-3400 cm^{-1} correspondente a vibração de estiramento fundamental de diferentes grupos hidroxila, geralmente composta pela superposição dos seguintes modos: 3750 cm^{-1} Si-OH livre na superfície, 3660 cm^{-1} pares de Si-OH ligados por ponte de hidrogênio, 3500-3400 cm^{-1} H_2O adsorvida.^[62] A banda em aproximadamente 3730 cm^{-1} , atribuída aos grupos OH^- livres na superfície, tem sua intensidade reduzida com o tratamento térmico.

As bandas observadas próximas a 1640 cm^{-1} são atribuídas às ligações de moléculas de H_2O , que podem estar interagindo com grupos silanóis através de pontes de hidrogênio. Com o tratamento térmico há uma redução na intensidade dessa banda, causada pela

evaporação da H₂O e do solvente.

Os espectros infravermelho para os materiais obtidos com 5% de Fe/Si: A1 50, A1 350 e A1 600, estão mostrados na Figura 12.

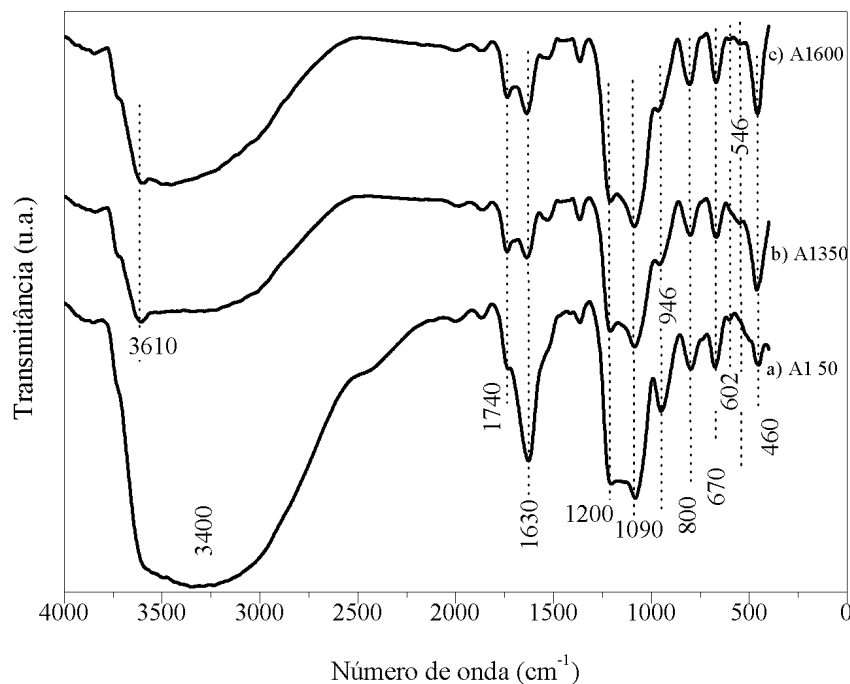


Figura 13. Espectro infravermelho dos materiais a) A1 50 b) A1 350 e c) A1 600

Observam-se bandas compreendidas entre 1080 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , que está relacionada à vibração de estiramento da ligação Si-O-Si. ^[62] A maior frequência dessa banda em 1200 cm^{-1} é geralmente atribuída ao modo vibracional do SiO₄ distorcido, enquanto que a menor frequência da banda em aproximadamente 1090 cm^{-1} é devido ao modo vibracional do tetraedro perfeito SiO₄. ^[63]

Em aproximadamente 800 cm^{-1} , nota-se bandas de vibração do anel Si-O. ^[43] Estiramentos simétricos das ligações Si-O-Si e flexão da ligação O-Si-O, são observadas próximas a 750 cm^{-1} e 460 cm^{-1} , respectivamente. ^[64] A banda em 946 cm^{-1} fornece informações a respeito da força da ligação Si-O(H). Durante a polimerização, conforme a condensação progride, a ligação Si-O(H) torna-se mais forte e sua banda correspondente desloca-se para números de onda maiores. ^[62]

Observa-se um pequeno ombro fraco em aproximadamente 1357 cm^{-1} que pode ser atribuído a flexão simétrica $\delta_s(\text{CH})$ de ligações C-H, associada a grupos OC₂H₅ provenientes do precursor e que não reagiram. ^[42] Com o tratamento térmico há uma redução na intensidade dessa banda, proveniente da evaporação desses grupos, e do solvente residual.

Os espectros infravermelhos para os materiais sintetizados com 15% Fe₂O₃-SiO₂: A2 50, A2 350 e A2 600 são mostrados na Figura 13.

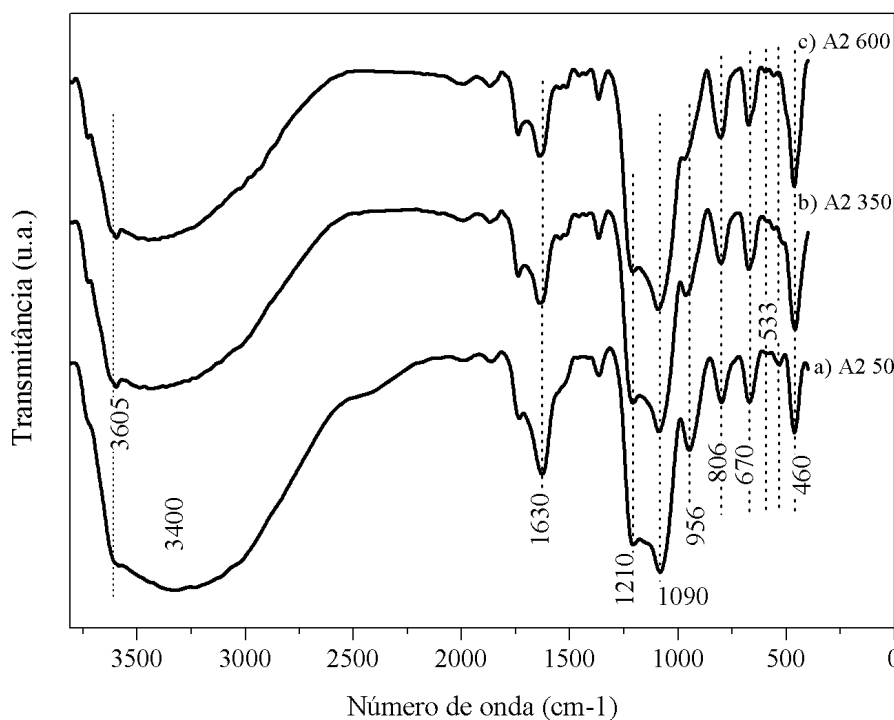


Figura 14. Espectro infravermelho para os materiais a) A2 50 b) A2 350 e c) A2 600

Alguns autores^[42] atribuem as vibrações em aproximadamente 580 cm⁻¹ ao estiramento de tetrâmeros cíclicos de Si-O-Si. Guang-She e colaboradores,^[66] atribuem a presença dessa banda ao estiramento vibracional da ligação Fe-O. Battisha e colaboradores^[64] concluíram que o rearranjo da matriz de silício é suportada pelo aparecimento de uma nova banda sob elevadas temperaturas em aproximadamente 605 cm⁻¹, atribuída ao estiramento Fe-O na ligação Fe-O-Si, e é associada à presença da hematita. Eles citaram também, que a formação da fase do óxido de ferro depende do oxido-hidróxido intermediário formado no estágio inicial do processo de formação do óxido de ferro na matriz de sílica. Em seus trabalhos anteriores, verificaram que em ambiente deficiente de oxigênio, a oxidação dos íons Fe²⁺ é lenta e a fase precipitada pode ser a magnetita ou maghemita. Já, em ambiente abundante de oxigênio, a oxidação dos íons Fe²⁺ é rápida e a fase precipitada é a hematita. A hidrólise e subsequente condensação do TEOS pode ser afetada pelo sal precursor adicionado a solução inicial do gel.^[64]

Barick e colaboradores^[44], observaram uma banda característica de Si-O-Fe em 690 cm⁻¹ nas amostras de γ -, e ϵ - Fe₂O₃ em matriz de silício, aquecidas a 110°C. A presença

dessa banda implica que uma considerável quantidade de íons ferro permanece dentro dos poros da matriz, pela formação de cadeias poliméricas inorgânicas (O-Si-O-Fe-O-Si-O) com H₂O, que é removida com o tratamento térmico. Contudo, essa mesma banda não foi observada nas amostras preparadas com menor concentração de ferro devido a sobreposição espectral da matriz de silício. ^[44]

Nota-se na Figura 14 que as bandas em aproximadamente 602, 553 e 515 cm⁻¹ estão presentes no material SiA350, o que conseqüentemente indica que são características da matriz de silício.

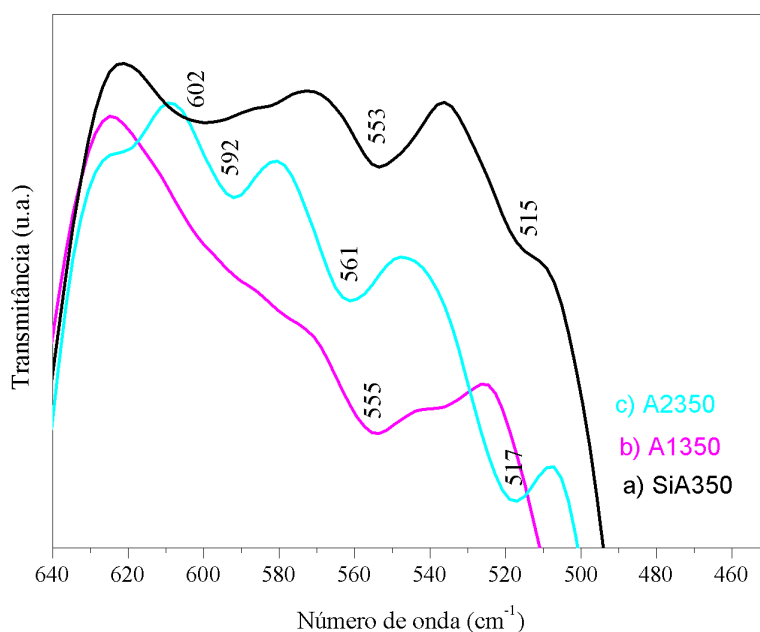


Figura 14. Espectro infravermelho dos materiais a) SiA350 b) A1350 e c) A2350 com faixa de 640 a 460cm⁻¹

Para A2350 nota-se a presença de bandas cujos valores são próximos aos observados para SiA350, com pequeno deslocamento possivelmente causado pela inserção do ferro, sendo observadas em aproximadamente 592, 561 e 517 cm⁻¹. Já para o material A1350 é observado uma banda em 555 cm⁻¹. São observados, contudo, um pequeno ombro no espectro de A1350 (em rosa), em aproximadamente 530 cm⁻¹, e outro em 620 cm⁻¹ no espectro de A2350 (em azul). Ambos representam indícios da presença do ferro na matriz de silício.

As bandas atribuídas ao estiramento da ligação Fe-O, estão localizadas na região de 500 - 400 cm⁻¹, e acredita-se que ocorra sobreposição de bandas características da sílica nesta região.

A fim de avaliar a influência que o tipo de catalisador causa na estrutura do material

foram obtidos os espectros infravermelho dos materiais obtidos por catálise básica, que estão mostrados na Figura 15.

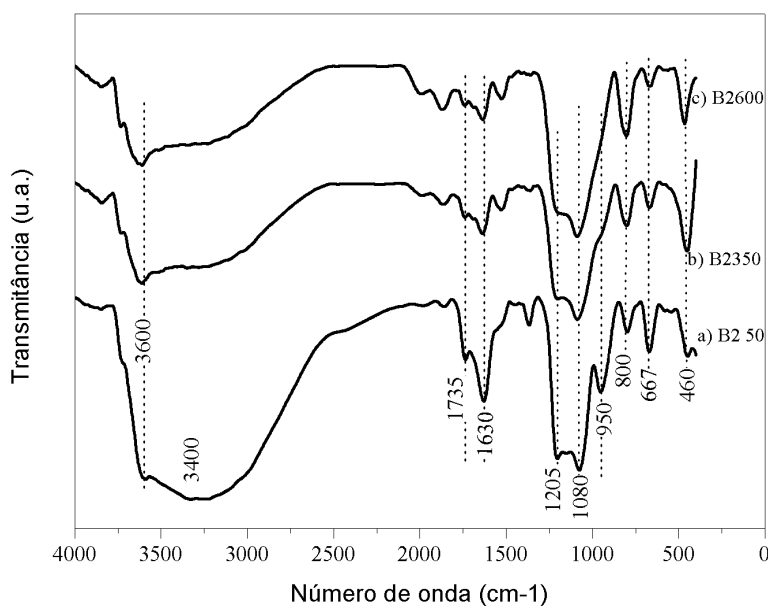


Figura 15. Espectro infravermelho dos materiais obtidos por rota básica a) B2 50 b) B2 350 e c) B2 600

Alguns autores atribuem que o grau de condensação é dependente do tipo de catálise utilizada. O uso de catálise ácida conduz a aproximadamente 70% de condensação, e a básica a 90%, porém outros fatores podem influenciar na condensação, tais como: solvente, concentração dos reagentes, tipo de substituinte no precursor silano, etc.^[30]

A banda em 800 cm^{-1} está atribuída à formação de ligações Si-O-Si causada pela eliminação de grupos silanóis, como resultado de uma reação de condensação. Observa-se que esta banda aumenta de intensidade conforme a temperatura do tratamento térmico aumenta.^[62]

À medida que a reação de condensação se processa, há uma diminuição no número de grupos silanóis, devido à condensação desses grupos e formação da ligação Si-O-Si. Isso causa uma redução na intensidade dos sinais característicos de grupos Si-OH (950 cm^{-1}) e H_2O (1630 cm^{-1}), e conseqüentemente um aumento na intensidade do sinal em aproximadamente 1080 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação Si-O-Si, o que evidencia o processo de policondensação desses grupos. Dessa forma, a cadeia polimérica inorgânica passa por uma reestruturação, e aumenta assim sua rigidez. Tal efeito é observado também com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

A influência do tipo de catalisador nas reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel fica mais evidente se compararmos os espectros dos materiais da série A2 e B2, Figura

14 e 15, respectivamente. Como a catálise básica favorece a reação de condensação, as bandas em 950 cm^{-1} têm intensidade reduzida, quase desaparecendo, depois de submetidas a tratamento térmico. (B2 350 e B2 600). Enquanto que para o material obtido através de rota ácida, essa redução na intensidade da banda em 950 cm^{-1} frente ao tratamento térmico não é tão acentuada (A2 350 e A2 600). Isso indica que a condensação dos grupos silanóis é mais efetiva na catalise básica do que na catalise ácida, o que concorda com a literatura, uma vez que o uso de catalisador ácido favorece a reação de hidrólise e não de condensação.

Nota-se também, ainda nos espectros da Figura 15, um aumento de intensidade, com o tratamento térmico, de uma pequena banda próxima a 4000 cm^{-1} .

Para avaliar possíveis variações estruturais no material após uso em estudo de degradação, foram obtidos os espectros infravermelhos para o material A2 350c, que está mostrado na Figura 16.

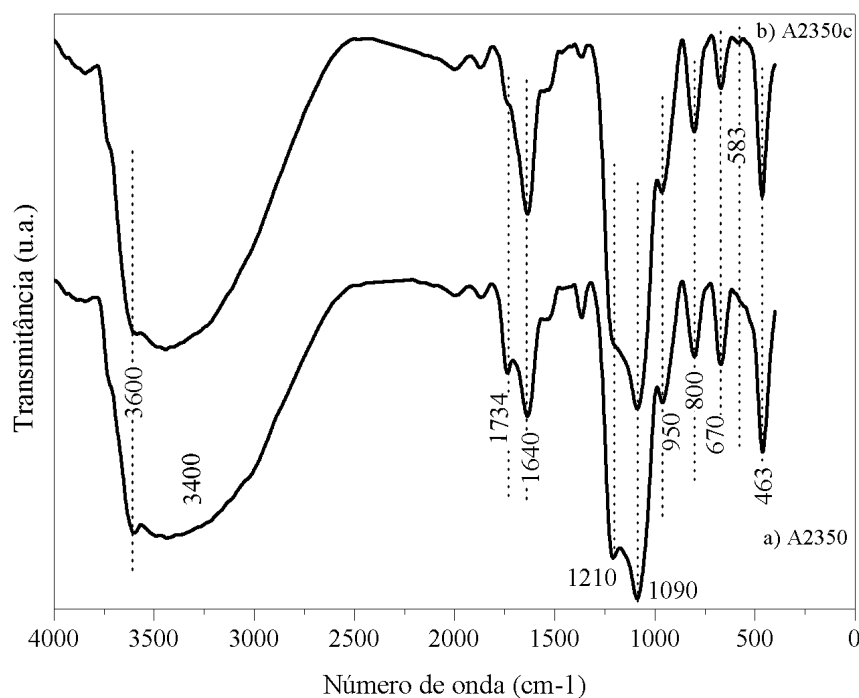


Figura 16. Espectro infravermelho do material A2350 a) antes e b) depois do uso em estudo de degradação

Comparando-se os dois espectros da Figura 16, a) antes e b) depois uso do material em estudo de degradação, nota-se uma redução na intensidade da banda em 670 cm^{-1} com relação a banda 800 cm^{-1} , do espectro de A2350c em relação às essas mesmas bandas do espectro A2350.

Além disso, não foi observada nenhuma outra mudança significativa, o que indica que

o seu uso como catalisador no processo de degradação, não causa modificação expressiva na estrutura. Nota-se um ligeiro aumento de intensidade da banda correspondente a água ($\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$).

As principais bandas obtidas para os materiais, através da espectroscopia no infravermelho são mostradas na Tabela 3. É possível observar na tabela, a presença das bandas típicas da matriz de sílica, em todas as amostras sintetizadas.

Tabela 3. Bandas no infravermelho dos materiais sintetizados através do processo sol-gel, antes e depois de tratamento térmico

Atribuições	Série A1			Série A2			Série B1			Série B2			Série Si	
	(v/cm ⁻¹)													
	A150	A1350	A1600	A250	A2350	A2600	A2350c	B1350	B1600	B250	B2350	B2600	SiA50	SiA350
OH silanol														
livre	726	3727	3727	3728	3728	3728	3727	3727	3727	3729	3730	3735	-	3729
OH silanol	-	3598	3596	3589	3600	3600	3594	3598	3598	3594	3620	3618	3602	3624
OH de água	3400	3400	3400	3400	3400	3400	3400	3400	3400	3400	3400	3400	3400	3400
$\delta(\text{HOH})$	1625	1643	1643	1630	1640	1640	1635	1638	1640	1626	1643	1643	1633	1627
$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$	1080	1088	1090	1080	1089	1090	1087	1089	1086	1078	1091	1091	1086	1092
$\nu_{\text{s}}(\text{Si-OH})$	948	958	966	949	963	968	968	957	956	952	954	-	948	954
$\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$	1210	1210	1210	1210	1210	1210	1200	1200	1200	1204	1205	1202	1147	1200
(Si-O-Si)	798	798	804	801	804	804	802	801	801	796	800	802	798	804
Si-O-Si de														
tetrâmeros	~601	-	~603	~586	~594	~600	~578	~582	~582	~581	~592	~581	~589	~597
cíclicos														
$\delta(\text{O-Si-O})$	458	458	456	461	458	461	467	450	450	447	453	466	448	468
	400-	400-	400-	400-	400-	400-	400-	400-	400-	400-	400-	400-	-	-
$\nu \text{ Fe-O}$	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500		

5.1.2. Espectroscopia Raman

Como a espectroscopia Raman pode ser usada como técnica complementar a espectroscopia infravermelho, os materiais foram caracterizados também por essa técnica espectroscópica e os resultados encontram-se apresentados nas Figuras 17 e 18. Os espectros Raman para os materiais obtidos após tratamento térmico são mostrados na Figura 17.

A posição das principais bandas são características da fase hematita, segundo Cornell e Schwertmann,^[39] e são observadas em aproximadamente 226, 245, 292, 411, 497 e 612 cm^{-1}

¹ [67] para todas as amostras, exceto B2350 e B2600. Para α -Fe₂O₃ as bandas em 217 e 487cm⁻¹, e 237, 288, 402 e 604 cm⁻¹ são atribuídos aos modos E_{1g} e E_g da hematita, respectivamente.^[68]

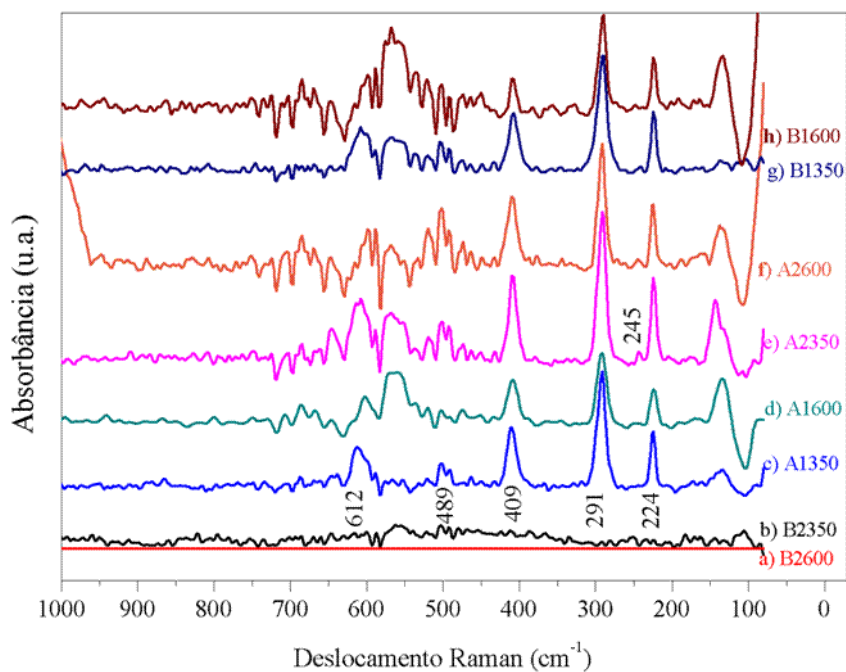


Figura 17. Espectros Raman dos óxidos mistos a) B2600 b) B2350 c) A1350 d) A1600 e) A2350 f) A2600 g) B1350 h) B1600

Através da espectroscopia Raman foi possível observar os modos vibracionais característicos do óxido de ferro, uma vez que a matriz de sílica, em que foi imobilizado não apresentou sinal ativo no Raman. Analisando os espectros de B2350 e B2600 nota-se a ausência de sinais, o que poderia indicar um baixo, ou nenhum teor de ferro na superfície do material, possivelmente causado pela rota de catálise básica escolhida na síntese do material. Isso pode ser explicado por se tratar de síntese em meio básico, e sabendo que em valores de pH acima de 4 ocorre a precipitação de íons férricos na forma de hidróxidos.

Outra possível explicação pode estar relacionada com um fato experimental, de que o espectro Raman pode ter sido obtido de uma região muito pequena, correspondente apenas ao diâmetro do feixe, ou seja, é pontual e não representativo da amostra como um todo.

Os espectros Raman para os materiais SiA50, A150, A250 e B250 são mostrados na Figura 18.

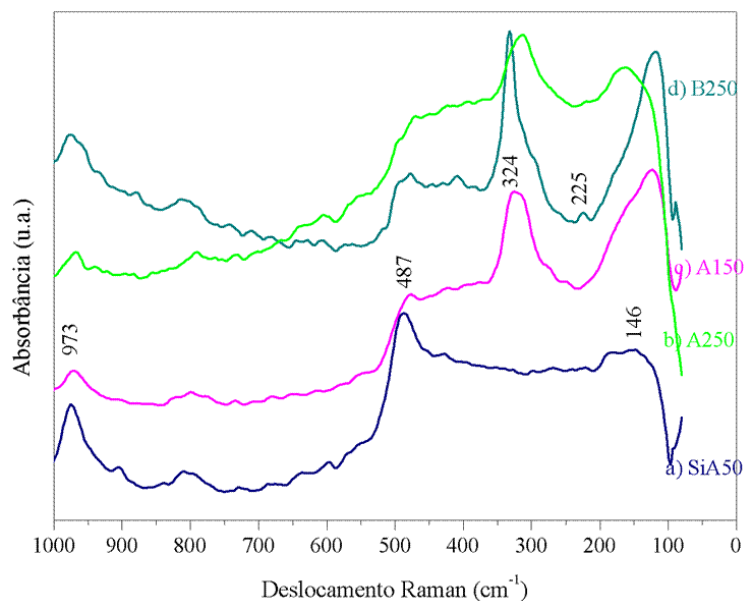


Figura 18. Espectros Raman dos materiais a) SiA50 b) A250 c) A150 d) B250

Analisando os espectros nota-se a presença de duas bandas principais em aproximadamente 225 e 324 cm^{-1} para os materiais que contêm ferro, possivelmente atribuídas a estiramentos de ligações contendo ferro, uma vez que para SiA50 essas mesmas bandas não são observadas.

5.1.3. Difração de raios-X e Microscopia eletrônica de varredura

Os difratogramas de raios X do material sintetizado na ausência de ferro, utilizando catalisador ácido, estão mostrados na Figura 19. Tanto o material aquecido a 50°C (SiA50) quanto o material tratado termicamente a 350°C (SiA350) exibiram um padrão de difração típico amorfo da sílica, caracterizado pela presença de um pico alargado em $2\theta = 20^\circ - 35^\circ$ ^[69] com ausência de outros picos.

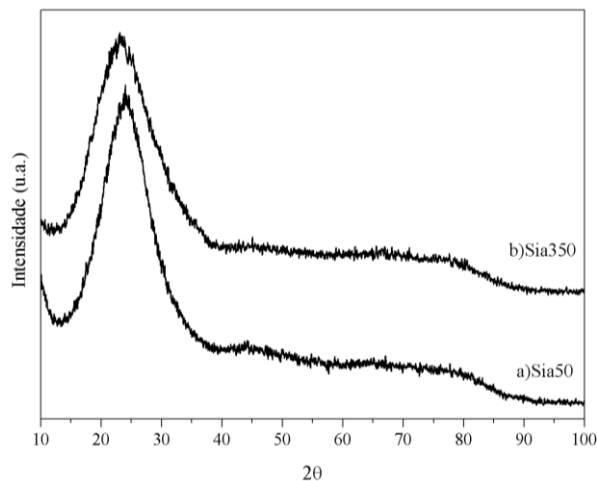


Figura 19. Difratoograma de raios X para o material sintetizado na ausência de ferro, com catalisador ácido, a) aquecido a 50°C, SiA50 e b) tratado termicamente a 350°C, SiA350

A Figura 20 mostra os difratogramas de raios X dos materiais A150, A1350 e A1600. Nota-se que o perfil do difratograma de raios-X para o material A150 é semelhante ao dos materiais sintetizados na ausência de ferro, evidenciando a natureza amorfa dessa amostra. O pico largo característico da matriz amorfa da sílica foi observado em todas as amostras.

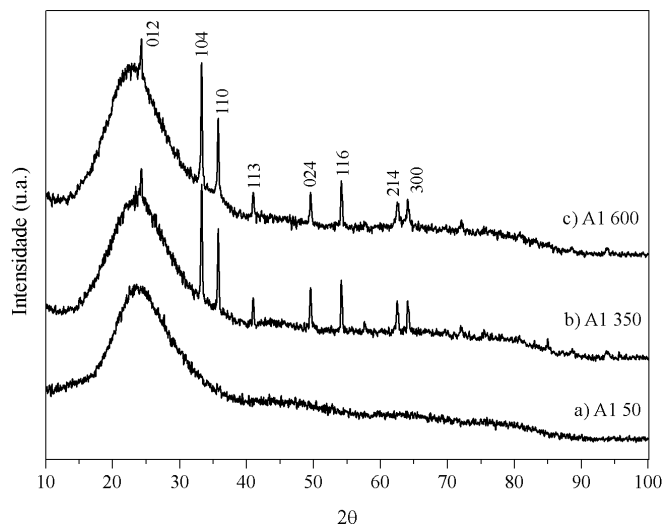


Figura 20. Difratoograma de raios X para os materiais sintetizados com 5% Fe/Si a) A150 b) A1350 e c) A1600

Nota-se claramente que o tratamento térmico influencia na formação da estrutura cristalina das amostras. Com o tratamento térmico surgem linhas de difração que se sobrepõem ao pico correspondente ao padrão amorfo da sílica, evidenciando a cristalização do material. Através da Figura 20.b. e 20.c. pode-se observar a existência de alguns picos de difração correspondentes aos planos (012) (104) (110) (113) (024) (116) (214) e (300), cujas posições coincidem com os picos característicos da fase hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.^[56, 68, 71]

Para essa série de amostras foram identificadas a presença de apenas os picos de difração característicos da fase hematita, que representa a fase mais estável termodinamicamente.

O tamanho médio estimado dos cristalitos, as distâncias interplanares, os parâmetros de rede basais (a) e de altura (c) estimados para os materiais da série A1 estão apresentados na Tabela 4. Para o cálculo desses parâmetros levou-se em consideração o pico mais intenso, referente ao plano (104) com reflexão centrada em $2\theta = 33^\circ$.

Tabela 4. Parâmetros experimentais obtidos para os materiais da série A1

Amostra	Tamanho cristalito (nm)	Distância interplanar (nm)	Parâmetros de rede (Å)	
			a	c
A1350	75,52	0,270	5.0356	13.7489
A1600	72,03	0,269	5.0356	13.7489

Nota-se que o material A1350 forma cristalitos com tamanho relativamente semelhante aos cristalitos do material A1600. É observado também que ambas as amostras apresentam distância interplanar próximas, bem como parâmetros de rede.

Lópes e colaboradores afirmam que em sínteses sol-gel via precursor de alcóxidos de silício, quando um sol inicial contém um metal de transição, o gel formado tem sua estrutura e propriedades eletrônicas modificadas devido à reorganização da rede de sílica e mostram que parte do metal fica ligado a matriz de sílica até se tornar saturado. O restante fica na superfície, onde reage fortemente com os grupos hidroxilas presente. ^[43]

As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura evidenciam a formação de cristais com o tratamento térmico. As micrografias da Figura 21a. e 21b. mostram os materiais B1350 e B1600 ampliados 300 vezes. As imagens sugerem que a deposição dos óxidos de ferro recobre parcialmente a superfície do óxido de silício.

Segundo Clapsaddle, a literatura de compósitos de óxidos mistos Fe-Si tem se limitado ao isolamento de óxido de ferro em matriz de silício ou o revestimento de um componente em outro. Existem muitos exemplos de silicatos de ferro onde o íon Fe^{3+} é substituído na rede de sílica, porém esses materiais geralmente contêm baixa quantidade de ferro (menos que 3%). ^[72]

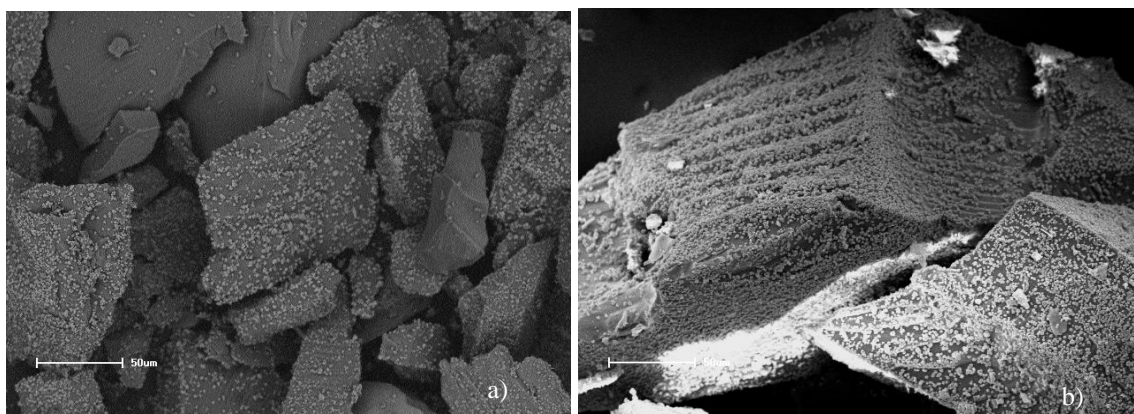


Figura 21. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o material a) B1350 e b) B1600 com ampliação de 300 vezes

Na Figura 22 estão representadas as imagens obtidas dos materiais A150, A1350 e A1600, respectivamente.

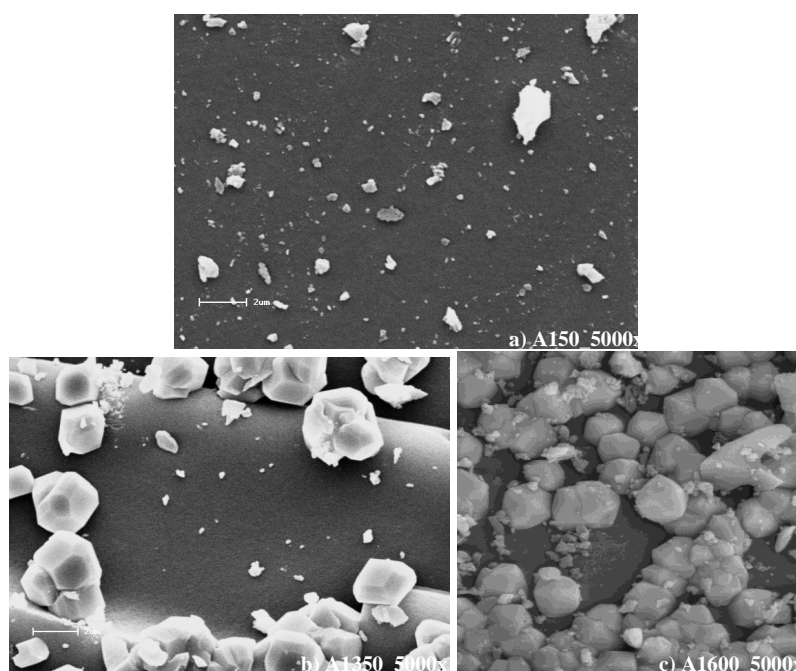


Figura 22. Micrografias obtidas para os materiais da série A1 a) A150 b) A1350 e c) A1600 com ampliação de 5.000 vezes

A imagem obtida do material A150 confirma a natureza amorfa do material, evidenciando o que o resultado de difração de raios-X mostrara para este material. Para ambos os materiais tratados da série A1 (A1350 e A1600), é possível a visualização de formas cristalinas com morfologia associada ao octaedro dos cristais de hematita.

Os difratogramas dos materiais sintetizados com 15% Fe/Si A250, A2350 e A2600 estão mostrados na Figura 23.

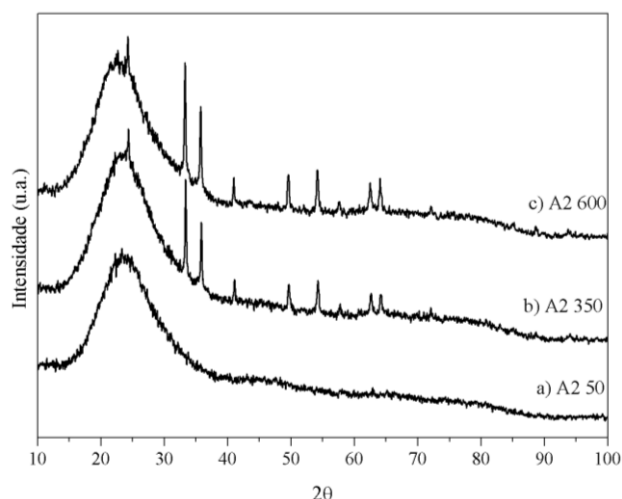


Figura 23. Difratograma de raios X para os materiais sintetizados com 15% Fe/Si a) A250 b) A2350 e c) A2600

Os materiais da série A2 possuem perfil de difração de raios-X similar aos da série A1 apresentando picos de difração para os mesmos planos quando comparados aos da série anterior A1, e assim características morfológicas semelhantes. Todos os picos das amostras da série A2 podem ser indexados com simetria octaédrica com parâmetros experimentais apresentados na Tabela 5, indicando a fase cristalina da hematita. Nenhum outro pico de impurezas, como γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ foi observado. ^[73]

O perfil característico da sílica amorfo, entre 20° e 35°, também é observado para A250, e confirmado ao se analisar a imagem de microscopia da Figura 23. Enquanto que para os materiais A2350 e A2600 já se observa a presença de picos de difração definidos. Essa avaliação indica que o material se organizou durante o processo térmico a que foi submetido, evidenciando o crescimento de cristais.

O tamanho médio estimado dos cristalitos, as distâncias interplanares, e os parâmetros de rede basais (a) e de altura (c) estimados para os materiais da série A2 estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros experimentais obtidos para os materiais da série A2

Amostra	Tamanho cristalito (nm)	Distância interplanar (nm)	Parâmetros de rede (Å)	
			a	c
A2350	60,12	0,270	5.0356	13.7489
A2600	68,43	0,270	5.0356	13.7489

Analisando o tamanho das partículas de ferro das amostras da série A1 e A2, nota-se

que as primeiras têm maior tamanho de cristalito. Porém, comparando-se aos dados obtidos para os materiais da série A1 e considerando-se o erro experimental das medidas, nota-se que os tamanhos dos cristais não variam em torno de uma média, o que permite aproximar esses valores para um valor médio e considerar que não houve crescimento dos cristais com a mudança de uma temperatura para outra de tratamento térmico.

Barick e colaboradores ^[44] afirmam que a formação e o crescimento de partículas com o tratamento térmico também depende da quantidade de solvente alojado nos poros da matriz no ponto de gelatinização. Eles afirmam que amostras com menor concentração de Fe^{3+} contém uma quantidade maior de solvente nos poros e por isso tem tamanho de partículas maiores do que amostras com maior quantidade de ferro.

Na Figura 24 são apresentadas as micrografias dos materiais A250, A2350 e A2600. Elas sugerem que a deposição dos óxidos de ferro é mais pronunciada nesses materiais (A2 e B2) quando comparados com os da série A1 e B1, devido ao maior teor de óxido de ferro. Nota-se a formação de grãos de cristais com estrutura associada a cristais de hematita, já confirmada pela difração de raios-X.

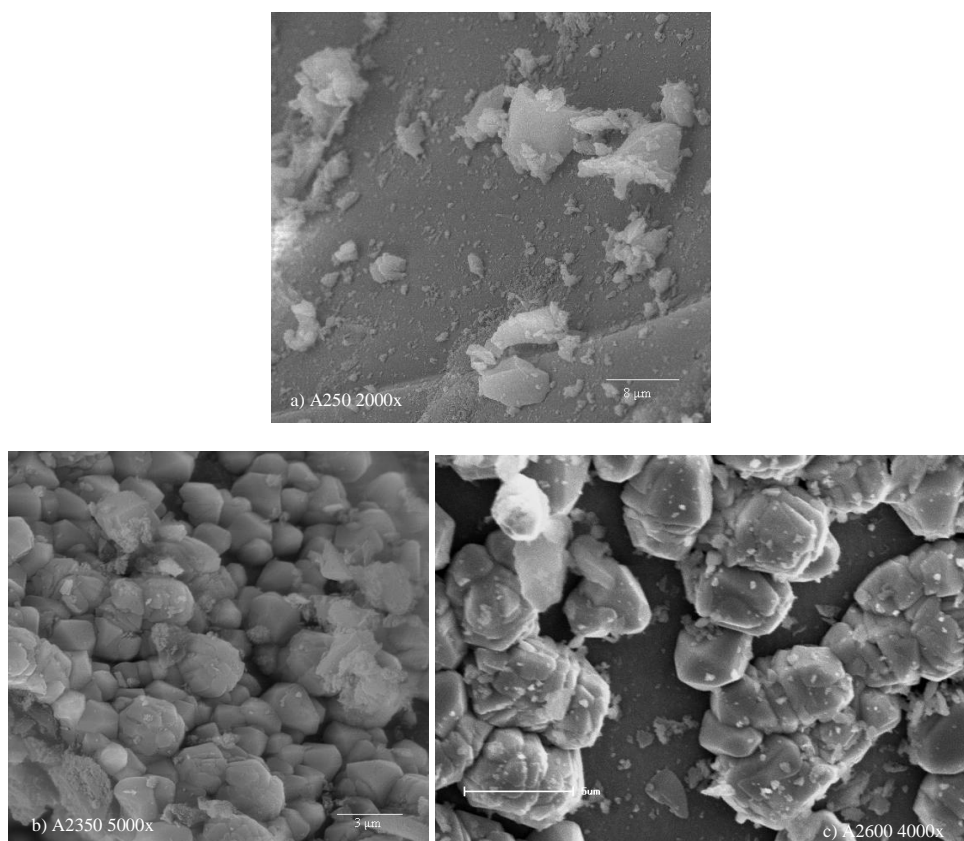


Figura 2456. Micrografias obtidas para os materiais da série A2 a) A250 com ampliação de 2.000 vezes b) A2350 com ampliação de 5.000 vezes e c) A2600 com ampliação de 4.000 vezes

Analisando a microscopia de A2600 nota-se uma espécie de “empacotamento” de cristais, formando assim, grãos maiores.

A avaliação da estrutura e morfologia dos materiais da série B1 através dos difratogramas dos materiais B1350 e B1600 são mostrados na Figura 25. Com base nos resultados verifica-se que o tipo de catalisador utilizado na síntese não influencia na estrutura cristalina das partículas de óxido de ferro desse material, uma vez que o perfil dos difratogramas se assemelha aos apresentados anteriormente. Nota-se que o material da série B1 apresenta os picos correspondentes aos planos característicos do α -Fe₂O₃ em (012) (104) (110) (113) (024) (116) (214) e (300). Considerando a posição dos picos das reflexões e os planos, pode-se observar a presença de apenas a fase hematita no óxido misto.

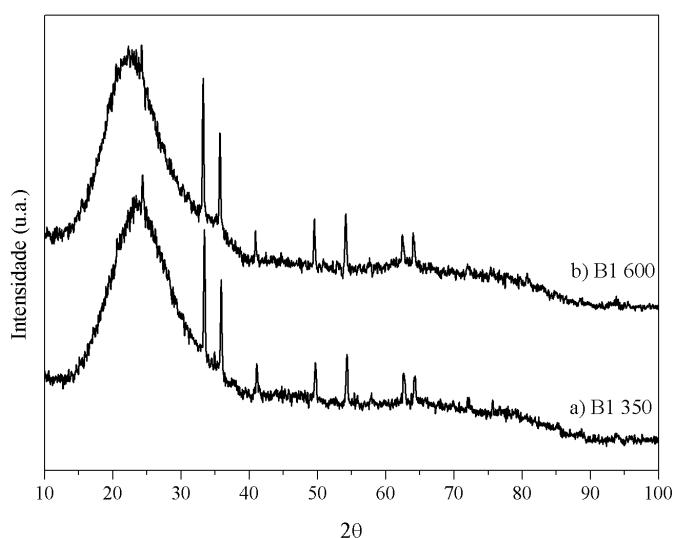


Figura 25. Difratograma de raios X para os materiais sintetizados com 5% Fe/Si e catalisador básico a) B1350 b) B1600

O tamanho médio estimado dos cristalitos, as distâncias interplanares, e os parâmetros de rede basais (a) e de altura (c) estimados para os materiais da série B1 estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros experimentais obtidos para os materiais da série B1

Amostra	Tamanho cristalito (nm)	Distância interplanar (nm)	Parâmetros de rede (Å)	
			a	c
B1350	68,67	0,268	5.0356	13.7489
B1600	70,34	0,270	5.0356	13.7489

As micrografias dos materiais B1350 e B1600 estão mostradas na Figuras 26a e 26b, respectivamente.

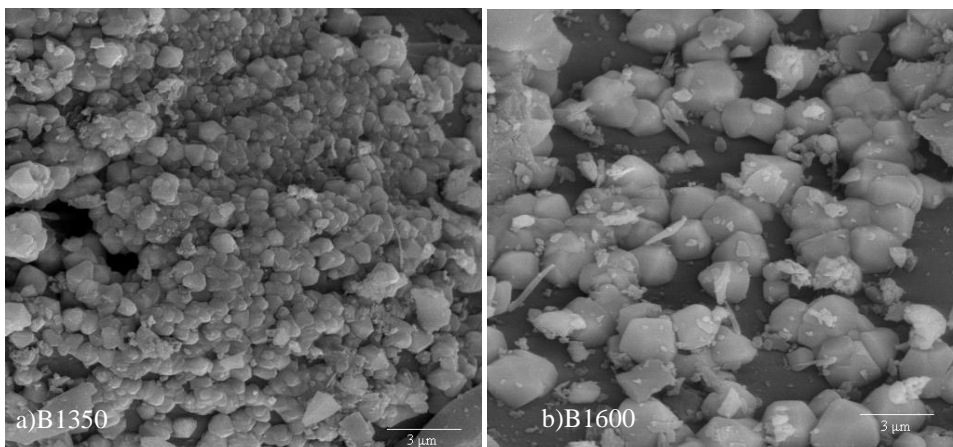


Figura 26. Micrografia dos materiais sintetizados por rota básica com 5% Fe/Si a) B1350 e b) B1600 com ampliação de 5000 vezes

A Figura 27 mostra os difratogramas obtidos para os materiais da série B2: B250, B2350 e B2600.

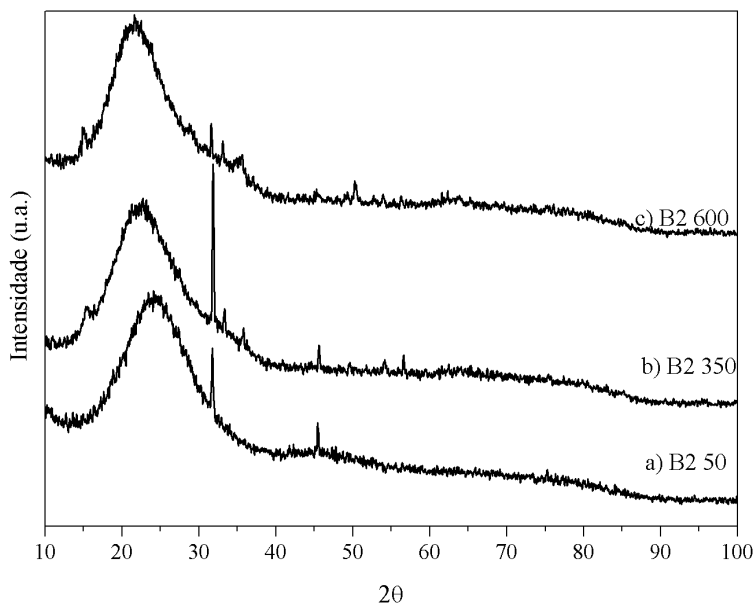


Figura 27. Difratograma de raios X para os materiais sintetizados com 15% Fe/Si a) B250 b) B2350 e c) B2600

Os resultados obtidos por difração de raios-x mostraram que não há diferença na fase das partículas de óxido de ferro formadas, sendo a fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) presente nas amostras. Nota-se que, para esta série de amostras (B2), que o catalisador escolhido na síntese sol-gel apresentou uma diferença significativa na cristalinidade dos materiais, em que se observa a presença de picos de difração menores e não tão definidos quanto para as outras

séries de amostras. Isso pode ser visualizado nas micrografias eletrônicas para os materiais B2350 e B2600. Analisando as Figuras 28a. e 28b. nota-se que a formação das partículas do óxido de ferro sobre a superfície da matriz de sílica se procedeu de forma desigual. Porém, a mudança do catalisador não altera os planos de difração, nem os parâmetros estruturais dos materiais, que tem estrutura cristalina também associada à fase hematita.

As partículas do óxido de ferro formado não apresentam formas bem definidas como nos materiais das séries apresentadas anteriormente (A1 A2 e B1). Isso pode estar associado ao fato de que por tratar-se de uma síntese em rota alcalina com presença de íons férricos no meio reacional, pode ter ocorrido a precipitação dos íons férricos em solução na forma de hidróxidos. Isso pode tanto ter ocasionado a não disponibilização dos íons férricos para a reação, quanto o não crescimento efetivo dos cristais desses óxidos, efeito também observado na espectroscopia Raman e nas medidas de potencial zeta.

O tamanho médio estimado dos cristalitos, as distâncias interplanares, e os parâmetros de rede basais (a) e de altura (c) estimados para os materiais da série B2 estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros experimentais obtidos para os materiais da série B2

Amostra	Tamanho cristalito (nm)	Distância interplanar (nm)	Parâmetros de rede (Å)	
			a	c
B2350	71,59	0,281	5.0356	13.7489
B2600	80,90	0,258	5.0356	13.7489

Analisando a Tabela 7 nota-se que houve uma redução no valor de distancia interplanar se comparado as amostras B2350 e B2600.

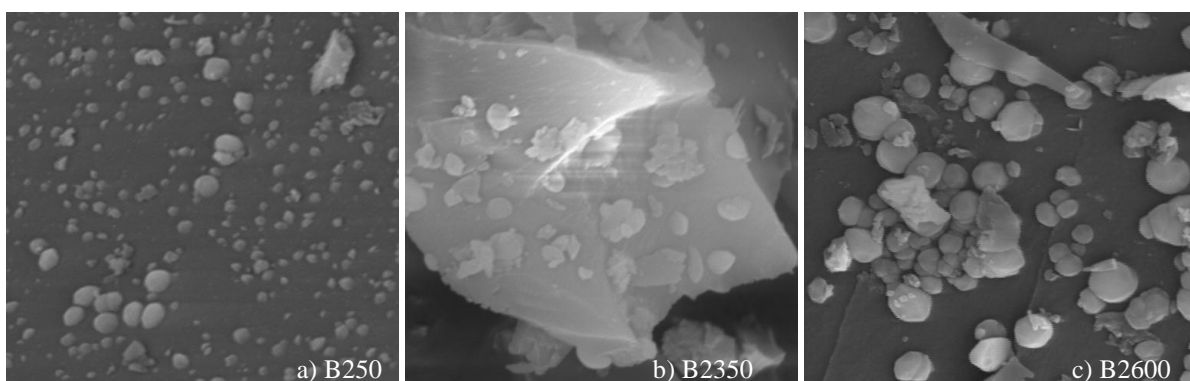


Figura 28. Micrografia obtida para os materiais sintetizados por rota básica com 15% Fe/Si a) B250 b) B2350 e c) B2600 com ampliação de 10000 vezes

Os difratogramas obtidos para os materiais após o uso em estudo de degradação estão apresentados na Figura 29.

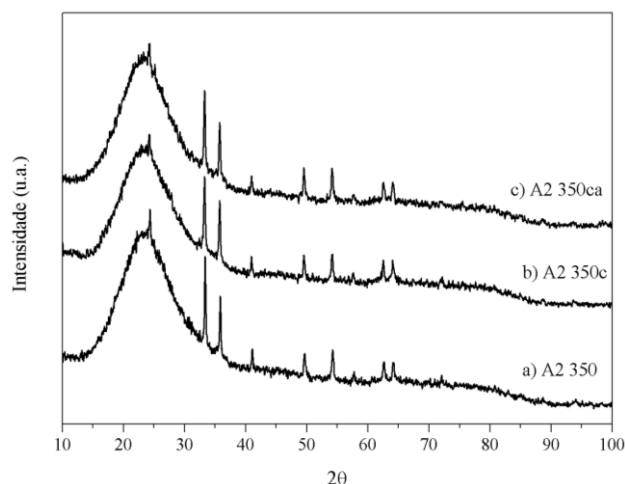


Figura 29. Difratograma de raios X para os materiais antes a) A250 e depois do uso em estudo de degradação de corantes b) A2350c e c) A2350ca

A partir da micrografia da amostras A2350c (Figura 30) constatou-se que não houve nenhuma alteração estrutural no material, que manteve o mesmo aspecto morfológico após seu uso em estudo de degradação, resultado comprovado pela difração de raio-X.

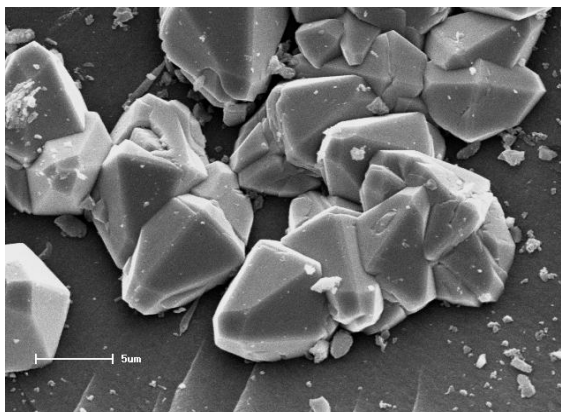


Figura 30. Micrografia obtida por MEV para o material A2350c após o uso em estudo de degradação com ampliação de 2700 vezes

5.1.4. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

Alguns autores afirmam que três tipos de transições eletrônicas são presentes em compostos de Fe^{3+} , como, transição de campo ligante Fe^{3+} ou transição d-d, transição com transferência de carga metal- ligante, e pares resultantes de excitações simultâneas de cátions

Fe³⁺ vizinhos magneticamente acoplados. [68]

As Figuras 31 a 36 mostram os espectros UV-Vis dos materiais sintetizados. Ao analisar os espectros eletrônicos é possível perceber uma diferença entre os espectros das amostras sem tratamento térmico, (apenas secas a 50°C), se comparadas com as amostras tratadas termicamente a temperaturas mais elevadas. Nas últimas nota-se o aparecimento de uma banda em aproximadamente 540 nm.

As bandas de absorção óptica nas regiões do UV e visível foram atribuídas às transições de campo cristalino e processos de transferência de carga. [74]

Os materiais da série A1 apresentaram coloração amarela antes do tratamento térmico, enquanto que A1350 e A1600 apresentaram coloração marrom avermelhado. A Figura 31 mostra os espectros eletrônicos UV-Vis para os materiais A150, A1350 e A1600.

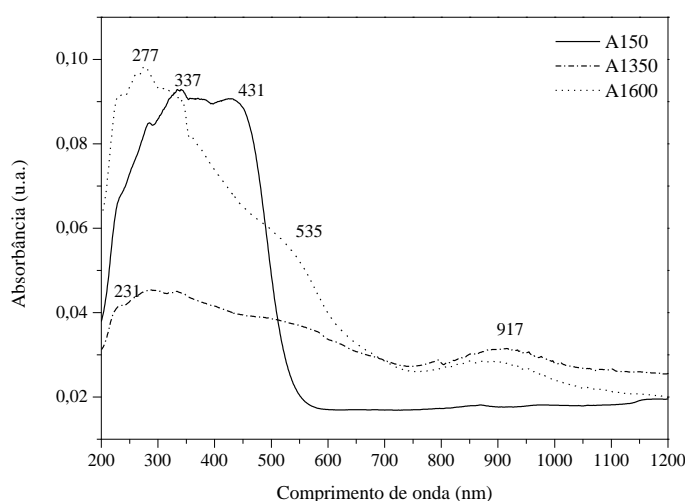


Figura 31. Espectro eletrônico UV-Vis obtidos para os materiais A150 A1350 e A1600

O sólido inicial, A150, apresenta forte absorção na região entre 250-430 nm, com dois picos bem definidos em 337 e 431 nm. Essa última banda pode ser atribuída a transições d-d, possivelmente relacionada à água de coordenação do átomo central. [43] Devido ao processo de calcinação, a água e o solvente presos no interior do gel são desorvidos, evidenciando o desaparecimento dessa mesma banda com o tratamento térmico. Acredita-se que a principal mudança na estrutura do gel esteja associada à mudança nos ligantes. Nas amostras sem tratamento térmico, espera-se que uma considerável concentração de íons Fe³⁺ esteja ligada à cadeia polimérica inorgânica e água, íons Cl⁻ e grupos orgânicos do solvente. Com o tratamento térmico ocorre a evaporação de parte desses grupos e consequentemente o

rearranjo do ferro na matriz inorgânica, evidenciado nos espectros eletrônicos UV-VIS, através do surgimento de uma nova banda em aproximadamente 530 nm.

A banda CT (transferência de carga) observada nas amostras sem tratamento térmico, dada em aproximadamente 335 nm, pode ser atribuída à transferência de elétrons dos orbitais π do cloro localizados na esfera de coordenação para os orbitais e_g e t_{2g} vazios do ferro.^[43]

Já a banda CT localizada em aproximadamente 277 nm, observada no espectro de A1350, pode ser atribuída a transferência de carga do par de elétron livre da água e os orbitais vazios e_g e t_{2g} do ferro.^[42, 43]

A Figura 32 mostra os espectros eletrônicos UV-Vis para os materiais A250, A2350 e A2600.

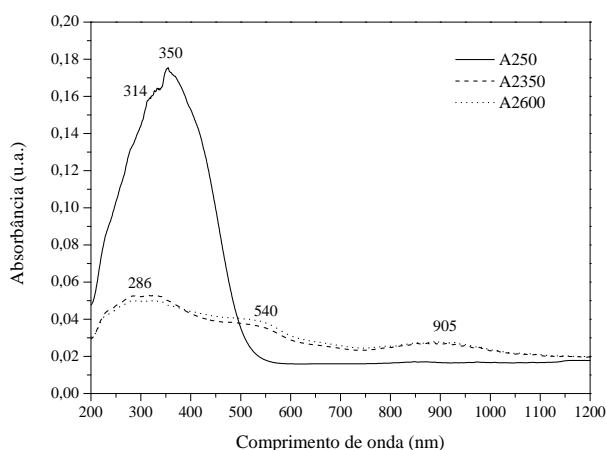


Figura 32. Espectro eletrônico UV-Vis obtidos para os materiais A250 A2350 e A2600

De acordo com López, existem dois possíveis meios com que o ferro pode se coordenar a matriz de sílica. Quando a concentração do metal é menor que 0,5% todo ele está inserido na matriz de silício. Já, sob elevadas concentrações do íon metálico, a matriz se torna saturada e o restante do ferro interage com a superfície da matriz através dos grupos silanóis, (Si-OH), formando um complexo octaédrico.^[43] Tal efeito está mostrado na Figura 33.^[43]

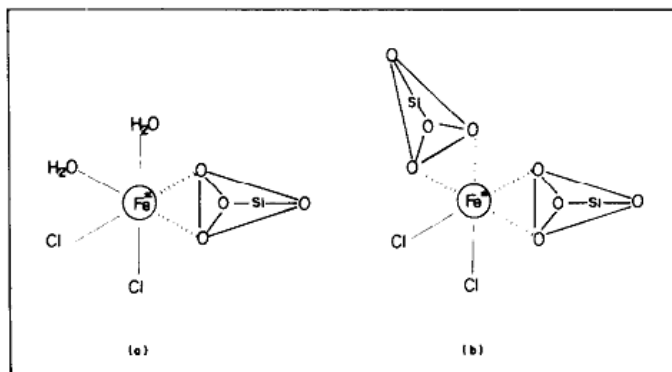


Figura 33. Estrutura da esfera de coordenação do ferro: a) sem tratamento térmico e b) tratado térmicamente

Dessa forma, acredita-se que os íons Fe^{3+} permaneçam ligados superficialmente a matriz de sílica através de interações com grupos superficiais da rede.

A Figura 34 mostra os espectros eletrônicos UV-Vis para os materiais B1350, B1600.

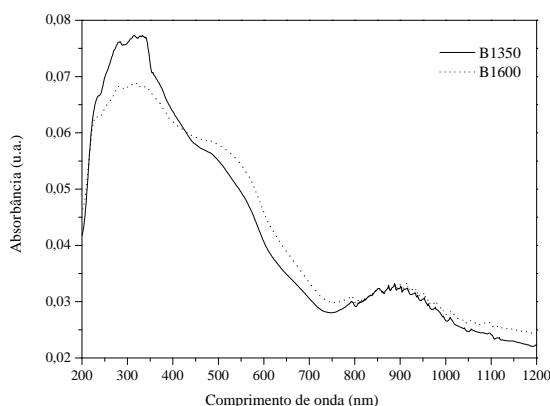


Figura 3457. Espectro eletrônico UV-Vis obtidos dos materiais B1350 e B1600

Figura 35 mostra os espectros eletrônicos UV-Vis para os materiais B250, B2350 e B2600. Analisando os espectros das Figuras 34 e 35, nota-se que a mudança no catalisador da síntese sol-gel não oferece mudança significativa nos espectros de absorção se comparados com os materiais da série A1 e A2 (Figuras 32 e 33, respectivamente). As bandas características de transferência de carga (CT) e de transições d-d também são observadas nas amostras das séries B1 e B2.

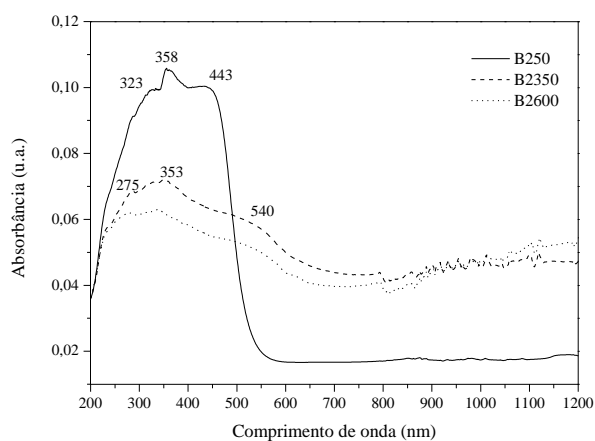


Figura 35. Espectro eletrônico UV-Vis obtidos dos materiais B250, B2350 e B2600

A Figura 36 mostra os espectros eletrônicos UV-Vis dos materiais SiA50 e SiA350.

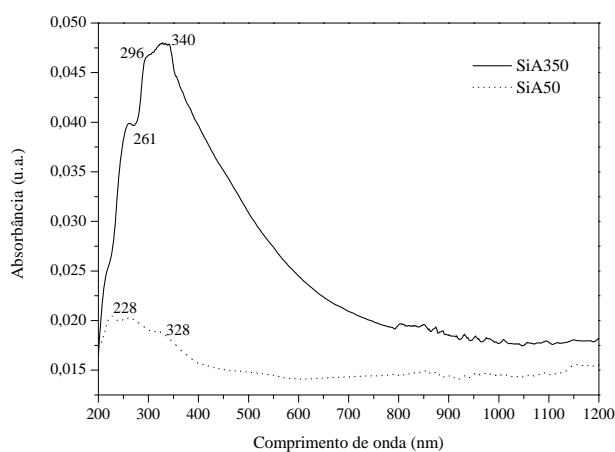


Figura 36. Espectro eletrônico UV-Vis obtidos dos materiais SiA50 e SiA350

Analisando os espectros da Figura 36 para os materiais sintetizados na ausência de ferro nota-se principalmente a ausência da banda na região de 450 nm, atribuída às transições d-d que contribuem para a cor dos óxidos de ferro.

5.1.5. Análise Térmica

A Figura 37 ilustra o comportamento térmico do precursor, SiA50, a base de sílica, na ausência de ferro. Observa-se na curva DTA, dois eventos térmicos, um deles caracterizado

por evento endotérmico, em aproximadamente 86 °C, e o outro exotérmico em cerca de 360°C, atribuído a evolução de grupos etoxi não-hidrolisados.

Por meio de análise termogravimétrica, TG, nota-se uma perda gradual de massa de aproximadamente 16,6% em até 500°C, temperatura na qual termina a decomposição da matéria carbonácea, como resíduos do solvente e do precursor.

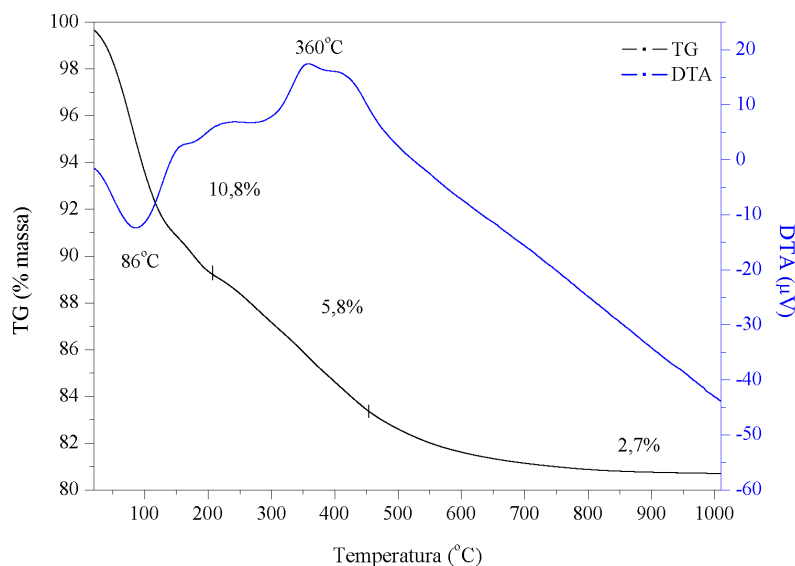


Figura 37. Comportamento térmico do material SiA50

Lópes e colaboradores ^[43] sugerem que o ferro atua como uma espécie de catalisador na reação de gelatinização. Eles afirmam que o excesso desse metal bloqueia os sítios onde a hidrólise ocorre, aumentando assim a velocidade da reação de condensação e, portanto, o número de grupos orgânicos residuais é aumentado. Quando a reação de hidrólise não é completa, há um maior número de grupos etoxi residuais.

Isso vai de acordo com os dados obtidos pela curva DTA do material sintetizado na ausência de ferro, em que nota-se um pico exotérmico na região de 360°C, ausente na curva DTA das amostras com ferro na composição.

É mostrado na Figura 38 o comportamento térmico do material A250. De acordo com a figura, na curva DTA é observado um pico endotérmico acentuado, em aproximadamente 95°C e outro evento exotérmico em 286°C. Foram observados pelo menos dois estágios de perda de massa durante o processo. O primeiro deles foi de aproximadamente 29% e é atribuído a eliminação de água de hidratação, fracamente ligada à superfície das partículas, e também é associado a evaporação do solvente residual (etanol) e grupamentos etila resultantes

da reação de condensação de etoxi-silanos. O segundo evento possivelmente está relacionado à decomposição de oxi-hidróxidos de ferro, com perda de massa de aproximadamente 15%.^[75]

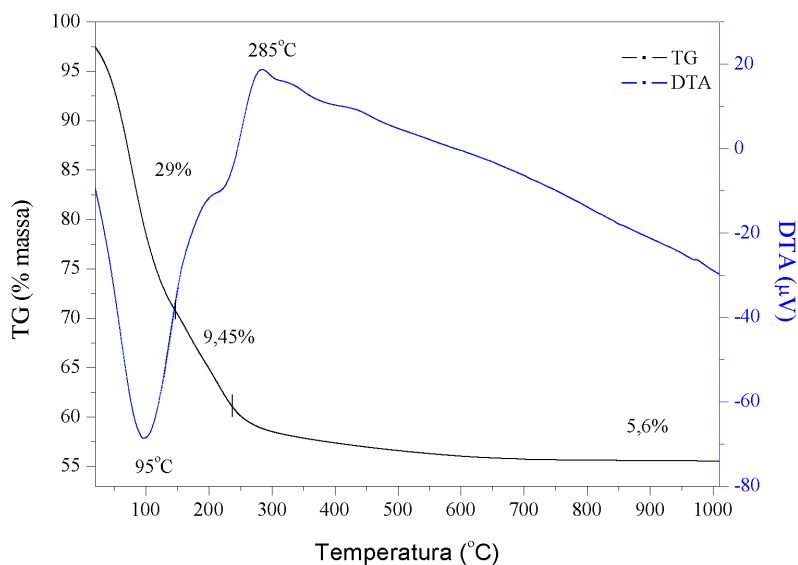


Figura 38. Comportamento térmico do material A250

O comportamento térmico do material B250 está apresentado na Figura 39, que mostrou um perfil similar a A250. Analisando a Figura é possível notar um pico endotérmico, associado a um evento de evaporação de água e de solvente em aproximadamente 97°C, com perda de massa gradual de aproximadamente 38%. E outro evento exotérmico em 286°C. Através da curva TG nota-se uma perda de massa de aproximadamente 45% em até 300°C.

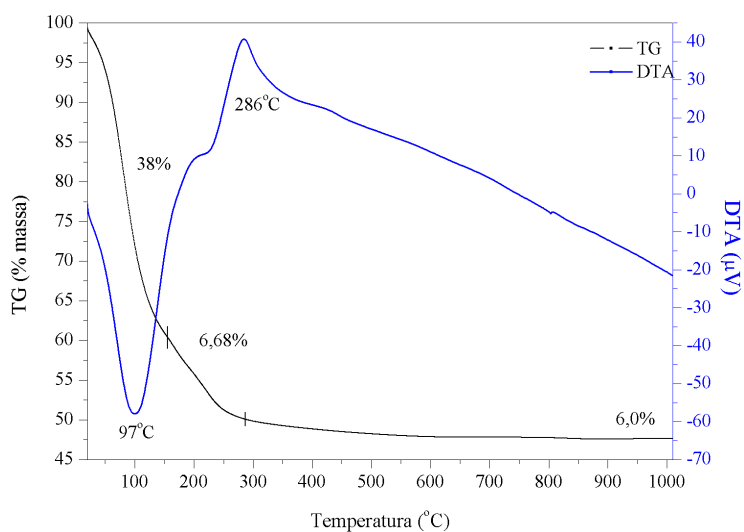


Figura 39. Comportamento térmico do material B250

Nas Figuras 40 e 41 são mostradas as curvas de TG e DTA para o material A2350 e A2600, respectivamente. O tratamento térmico remove as substâncias voláteis e

simultaneamente causa a densificação e reestruturação da matriz de sílica. O perfil das curvas para ambos os materiais são semelhantes, e evidenciam picos endotérmicos em 84°C e 74°C para A2350 e A2600, respectivamente. Esses eventos são associados a perdas por evaporação de água e etanol ainda presentes nos poros da matriz, mesmo após tratamento térmico. Nota-se, porém, nas curvas TG que a perda de massa é significativamente menor se comparada com as amostras não tratadas termicamente.

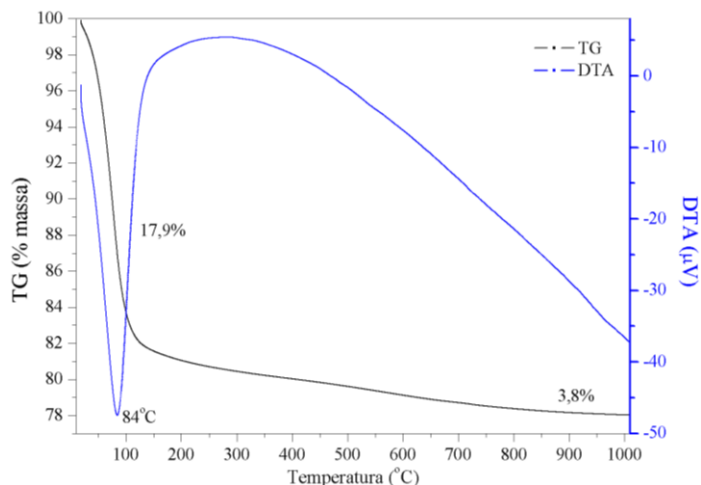


Figura 40. Comportamento térmico do material A2350

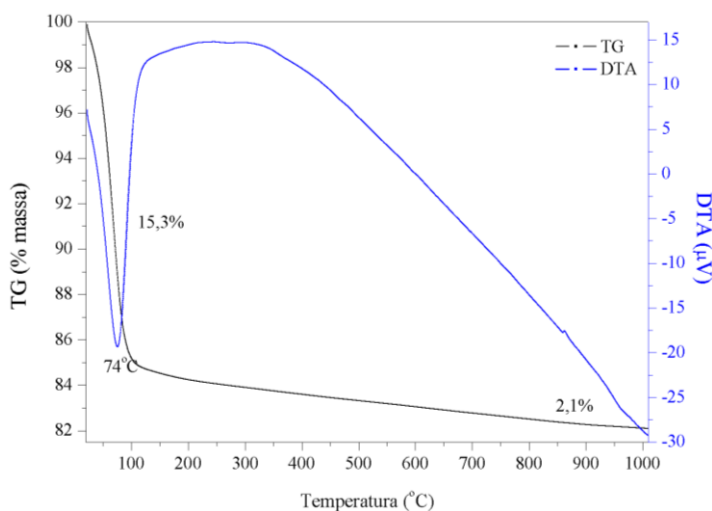


Figura 41. Comportamento térmico do material A2600

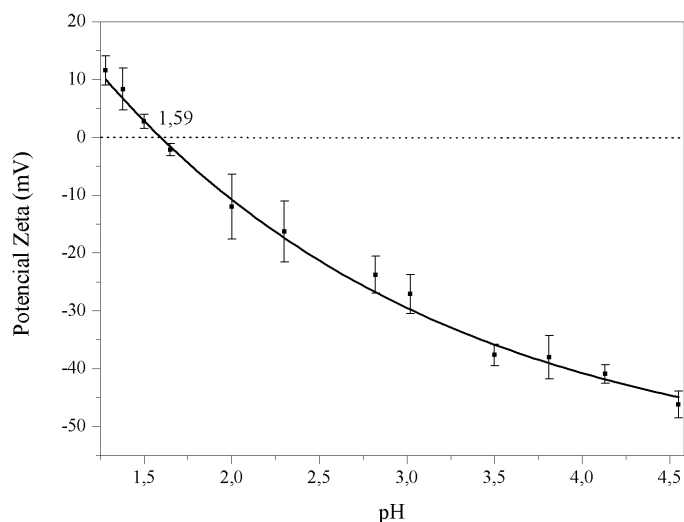
A Tabela 8 mostra os resultados da análise térmica para os materiais sintetizados. A análise térmica revela que a principal variação no ambiente químico das amostras é devido à densificação da cadeia polimérica inorgânica. Os efeitos térmicos devido à presença de compostos de ferro na mistura não são evidentes como os efeitos atribuídos a matriz SiO₂.

Tabela 8. Comportamento térmico dos materiais de acordo com análise TG/DTA

Amostra	Temperatura (°C)	Efeito (°C)		Perda de massa (%)	Atribuição
		Endo	Exo		
SiA50	20-1000	86	360	19,3	Evaporação do solvente residual e água/ evolução de grupos –OH e – OC ₂ H ₅ não hidrolisados
A250	20-1000	95	295	25,5	Evaporação do solvente residual e água
B250	20-1000	97	286	50,68	Evaporação do solvente residual e água
A2350	20-1000	84	-	21,7	Evaporação do solvente residual e água
A2600	20-1000	74	-	7,4	Evaporação do solvente residual e água

5.1.6. Potencial Zeta

Na Figura 42 e Tabela 9 são mostradas a curva de titulação da suspensão aquosa de SiA350, e os valores de potencial para cada valor de pH.

**Figura 42.** Curva da variação do potencial zeta em função do pH para SiA350

Os valores negativos de potencial refletem a carga superficial negativa em sua superfície. A curva de titulação de SiA350 mostra o comportamento do potencial zeta em função do pH da suspensão. Nota-se que os valores de potencial zeta encontram-se negativos quase que em todo o intervalo de pH medido, indicando a densidade de cargas negativa na superfície da sílica. Em pH 1,6 o potencial zeta é próximo a zero, indicando o ponto de carga nula na superfície do material, também chamado de ponto isoelétrico. Dessa forma, o ponto isoelétrico para esse material foi observado em valores de pH entre 1,50 e 1,65. Segundo Parks, a sílica natural (α -SiO₂, quartzo) exhibe ponto isoelétrico em pH de 2,2, e a sílica gel em

1,8. [76]

Tabela 9. Potencial zeta para SiA350 em intervalos de pH variando de 1,28 a 4,55

pH	Pontencial Zeta (mV)
1,28	11,56
1,38	8,33
1,50	2,72
1,65	-2,12
1,75	-10,63
1,83	-11,06
2,00	-12,00
2,30	-16,31
2,63	-16,80
2,82	-23,77
3,02	-27,12
3,50	-37,66
3,81	-38,04
4,13	-40,94
4,55	-46,24

Analisando a Figura 43, que mostra o comportamento do potencial zeta conforme variação de pH para A2350, é possível perceber a diferença da distribuição de cargas na superfície dos materiais.

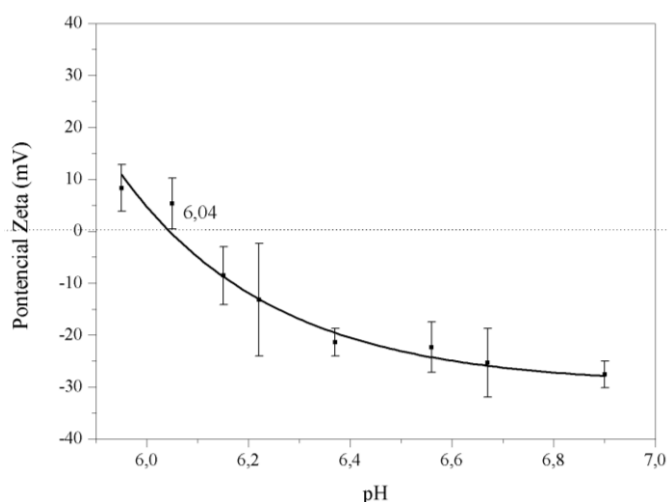


Figura 43. Curva da variação do potencial zeta em função do pH para A2350

A curva de titulação de A2350 mostra o comportamento do potencial zeta em função do pH da suspensão, em que nota-se valores de potencial zeta negativos em valores de pH acima de 6,0, refletindo uma densidade de carga negativa na superfície desse material nesse intervalo de pH. Essa densidade de carga muda para positivo quando o pH do meio atinge

valores inferiores a 5,50, como mostra a Tabela 10. O ponto de carga zero, ou ponto isoelétrico da amostra A2350 ocorreu em valores de pH ente 6,0 e 6,5. Parks^[76] relata que para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ possivelmente são observados pontos isoelétricos em 5,2; 6,7 e 8,6 dependendo das condições em que são obtidos.

Geralmente as suspensões são classificadas como instáveis ou estáveis de acordo com a magnitude do potencial zeta. Basicamente, um valor de potencial zeta maior que +30,0 mV ou menor que -30,0 mV indica que as partículas em suspensão possivelmente são estáveis. ^{[36,}

^{53]} De acordo com essa definição pode-se dizer que entre pH 4,8 e 8,3 o óxido A2350 apresenta boa estabilidade.

Tabela 10. Potencial zeta para A2350 em intervalo de pH entre 2,0 e 8,5

pH	Potencial Zeta (mV)
2,04	98,4
2,49	66,03
2,94	47,74
3,57	47,65
4,03	42,93
4,83	21,38
5,35	27,8
5,76	12,48
5,95	8,33
6,05	5,35
6,15	-8,56
6,22	-13,2
6,37	-21,36
6,56	-22,32
6,67	-25,31
6,9	-27,59
8,36	-28,48

A Figura 44 ilustra o comportamento do potencial zeta do material B2350 frente a variação de pH em intervalo de 1,2 a 5,0.

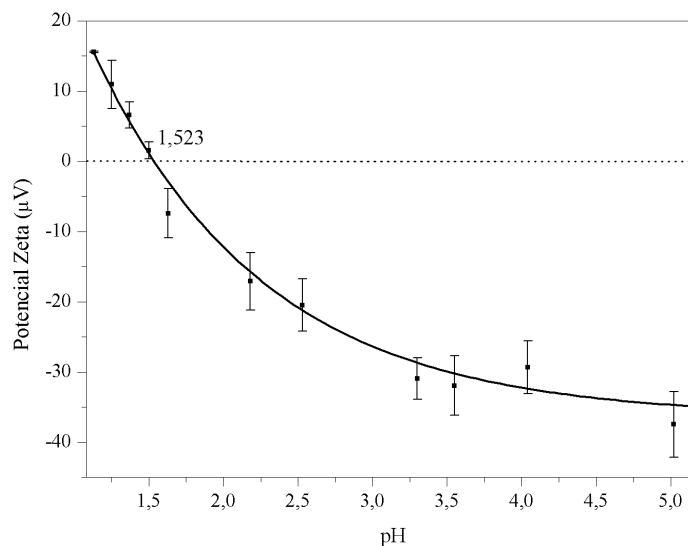


Figura 44. Potencial zeta em função do pH para o óxido misto B2350

Segundo os dados obtidos, o óxido B2350 apresenta valores de potencial zeta negativos para valores de pH superiores a 1,5, com tendência a ficar cada vez mais negativo com o aumento do pH, refletindo a densidade de carga superficial negativa na superfície desse material. O ponto de carga zero situa-se em pH próximo a 1,5. Na tabela 11 são apresentados os valores obtidos de potencial zeta em função do pH. Nota-se ainda, que valores de potencial zeta que garantem estabilidade da suspensão desse material são encontrados em valores de pH acima de 5,0.

Tabela 11. Potencial zeta para B2350 conforme variação de pH em intervalo de 1,1 a 5,2

pH	Potencial Zeta (mV)
1,13	15,54
1,25	10,94
1,37	6,6
1,5	1,55
1,63	-7,4
1,95	-12,85
2,18	-17,08
2,53	-20,48
2,71	-20,79
2,9	-21,32
3,3	-30,94
3,55	-31,94
4,04	-29,32
4,38	-29,59
5,02	-37,43
5,16	-37,97

Embora tenha sido medido o potencial zeta, pode-se inferir através desses resultados, que as cargas superficiais dos materiais são distintas e se comportam de maneiras distintas frente a variações de pH, sendo a densidade de carga superficial de SiA350 e B2350 carregada mais negativamente do que a do material A2350.

5.2. Planejamento fatorial

A fim de avaliar a influência das variáveis experimentais no processo *like*-Fenton, e otimizar as condições de degradação do corante modelo foi realizado um planejamento fatorial. Foram selecionadas as variáveis (fatores) que contribuem para a eficiência do processo, assim como seus respectivos níveis. Cada fator estudado em dois níveis, um inferior e outro superior. Para k fatores, de dois níveis cada, um planejamento fatorial exige a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes. ^[58]

Para isso foram analisados quatro fatores: pH, concentração de peróxido de hidrogênio, temperatura do tratamento térmico do material contendo o ferro imobilizado, e rota da síntese, cada fator com dois níveis. As condições empregadas, assim como os resultados obtidos em cada um dos experimentos estão representados na Tabela 12, e 13, respectivamente.

Tabela 12. Níveis do planejamento fatorial 2^4

Fatores	(-)	(+)
1: pH	3,0	6,0
2: [H ₂ O ₂] (mg/L)	50	100
3: T _M (°C)	350	600
4: Rota da síntese	ácido	básico

Nota: T_M é a temperatura do tratamento térmico do óxido misto SiO₂/Fe₂O₃

A Tabela 13 representa a matriz de planejamento fatorial 2^4 . Com a finalidade de facilitar no cálculo dos efeitos. Pode-se dispor em colunas os coeficientes de contrastes, que são obtidos pela multiplicação dos sinais das colunas apropriadas. Os planejamentos foram realizados em duplicata. Obteve-se uma média da resposta (valores das porcentagens de degradação), que também são representados na Tabela 13.

Tabela 13. Matriz de planejamento 2⁴ com respectivas respostas

Ensaio	1	2	3	4	% Degradação		Média
1	-	-	-	-	37,437	50,756	44,097 ± 9,39
2	-	-	-	+	16,536	14,152	15,344± 1,68
3	-	-	+	-	21,780	19,913	20,847± 1,32
4	-	-	+	+	14,957	13,013	13,985± 1,37
5	-	+	-	-	37,611	26,897	32,254± 7,57
6	-	+	-	+	18,887	15,780	17,334 ± 2,20
7	-	+	+	-	19,417	16,631	18,024 ± 1,97
8	-	+	+	+	13,853	12,442	13,148 ± 1,00
9	+	-	-	-	29,797	30,573	30,185 ± 0,55
10	+	-	-	+	9,642	6,167	7,905 ± 2,45
11	+	-	+	-	18,462	10,230	14,346 ± 5,82
12	+	-	+	+	9,063	5,958	7,512 ± 2,20
13	+	+	-	-	27,691	33,380	30,536 ± 4,02
14	+	+	-	+	12,397	6,913	9,655 ± 3,88
15	+	+	+	-	14,965	14,095	14,530 ± 0,61
16	+	+	+	+	10,198	6,232	8,215 ± 2,80

A partir dos resultados obtidos da porcentagem de degradação do corante foi possível calcular o efeito que cada fator, individual ou combinado com os outros fatores, exerce sobre processo de degradação.

Todas as colunas de efeitos (elaborada pela multiplicação do sinal algébrico de cada fator dentro de um mesmo ensaio) têm oito sinais positivos e oito negativos. Isto significa que podemos interpretar qualquer efeito como a diferença entre duas médias, cada uma contendo metade das observações. Os valores obtidos para cada efeito são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Efeitos dos fatores principais e da interação entre eles

Fatores Principais	Efeitos
1: pH	-6,52 ± 1,4
2: [H ₂ O ₂]	-1,32 ± 1,4
3: T _M (°C)	- 9,59 ± 1,4
4: Rota de síntese	-13,97 ± 1,4
Interação dos fatores	
pH x [H ₂ O ₂]	2,06 ± 1,4
pH x T _M	1,17 ± 1,4
pH x síntese	-0,11 ± 1,4
[H ₂ O ₂] x T _M	0,62 ± 1,4
[H ₂ O ₂] x síntese	2,22 ± 1,4
T _M x síntese	7,74 ± 1,4
pH x [H ₂ O ₂] x T _M	-0,93 ± 1,4
pH x [H ₂ O ₂] x síntese	-1,74 ± 1,4
pH x T _M x síntese	-0,24 ± 1,4
[H ₂ O ₂] x T _M x síntese	-1,59 ± 1,4
pH x [H ₂ O ₂] x T _M x síntese	1,37 ± 1,4

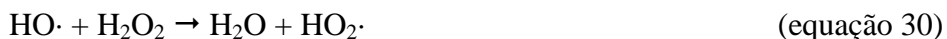
Para o planejamento percebe-se que o efeito mais significativo, e de maior relevância por isso, é o efeito principal rota de síntese utilizada no processo sol-gel. Em média, ao mudar-se o tipo de catalisador no processo de síntese sol-gel, de ácido para básico, verifica-se um decréscimo de aproximadamente 14% na eficiência da degradação. Indicando que para o fator principal rota de síntese, a melhor condição é o uso de ácido como catalisador do processo sol-gel. A principal diferença na rota de síntese é na morfologia do material sintetizado. Através das caracterizações realizadas supõe-se que o sólido sintetizado usando rota básica apresentou menor grau cristalinidade, e menor teor de ferro, possivelmente ocasionado pela precipitação de íons férricos antes da condensação do material.

O mesmo é observado para o efeito temperatura do tratamento térmico do material. Uma variação negativa na degradação, ou seja, há um decréscimo na degradação ao alterar a

temperatura do tratamento térmico de 350°C para 600°C. Dessa forma, espera-se que a eficiência da degradação seja melhorada utilizando-se a menor temperatura no tratamento térmico do material misto, 350°C. De acordo com o nosso entendimento, isso se relaciona aos óxidos de ferro sofrem uma lixiviação gradativa do ferro, durante o processo like-Fenton, de forma mais eficiente que no óxido de ferro gerado a partir de uma maior temperatura de tratamento. Dessa forma para o materiais tratados a 600°C a contribuição homogênea no processo de degradação é pequena.

Analisando o efeito principal pH observa-se uma redução média, de aproximadamente 6,5% na eficiência da resposta, com o ajuste do pH de 3,0 para 6,0, evidenciando assim que o pH dito ótimo para o processo é 3,0, valor concordante com a literatura. [1, 5, 23]

Para o efeito principal da concentração de peróxido de hidrogênio, nota-se que um aumento na concentração de peróxido de hidrogênio leva a uma redução na eficiência do processo de 1,3%. Porém, este efeito torna-se não significativo considerando-se que o erro do efeito é de $\pm 1,4$. Isso pode estar relacionado com o comportamento do peróxido quando em excesso, consumir radical hidroxila dando origem a reações de competição [8, 23]:



Porém, é importante ressaltar que o radical $\text{HO}_2\cdot$ é menos reativo que o radical $\text{HO}\cdot$. [23]

Nogueira e colaboradores, assim como Parra e colaboradores também observaram que a variação na concentração de H_2O_2 não tem grande influência na degradação, porém o substrato avaliado no estudo era um herbicida. [78]

Os efeitos de interação de dois fatores e três fatores são relativamente insignificantes, pois estão dentro da margem de erro para o efeito. Porém o efeito de interação dos fatores (variáveis) 13 possui valor significativo, indicando que essas variáveis estão associadas e totalmente correlacionadas, ou seja, não se pode analisar o efeito que essas variáveis causam na resposta separadamente. O erro padrão encontrado foi de aproximadamente 1,389.

5.3. Estudo de degradação

As condições otimizadas foram pH da solução 3,0; concentração de peróxido de hidrogênio de 50 mg.L⁻¹ e temperatura do tratamento térmico do material 350°C com rota de síntese sol-gel utilizando o catalisador ácido (A2 350). Usou-se no estudo 500 mg do catalisador em solução de corante Preto Reativo 5, 50 mg.L⁻¹. Os resultados obtidos nesse estudo de degradação são mostrados na Tabela 15 e o acompanhamento espectroscópico na Figura 45.

Tabela 1518. Estudo de degradação cinética do corante preto reativo 5

tempo (min)	% Degradação	Ferro residual (mg.L ⁻¹)
10	56,805	6,87
20	71,272	7,25
30	79,119	6,61
40	86,039	5,98
50	91,252	5,07
60	94,318	4,21

Os resultados evidenciam a eficiência do processo like-Fenton na degradação do corante modelo, em que observa-se degradação de mais de 50% no primeiros 10 minutos de reação. O monitoramento de ferro mostrou uma liberação de ferro entre 7,3-4,2 mg.L⁻¹. Através dos espectros foi possível observar uma completa eliminação dos sinais correspondentes aos grupos cromóforos que caracterizam as moléculas de corante (350-650nm). Também evidencia-se uma redução na absorvância entre 200-300nm, faixa que abrange a fração aromática.

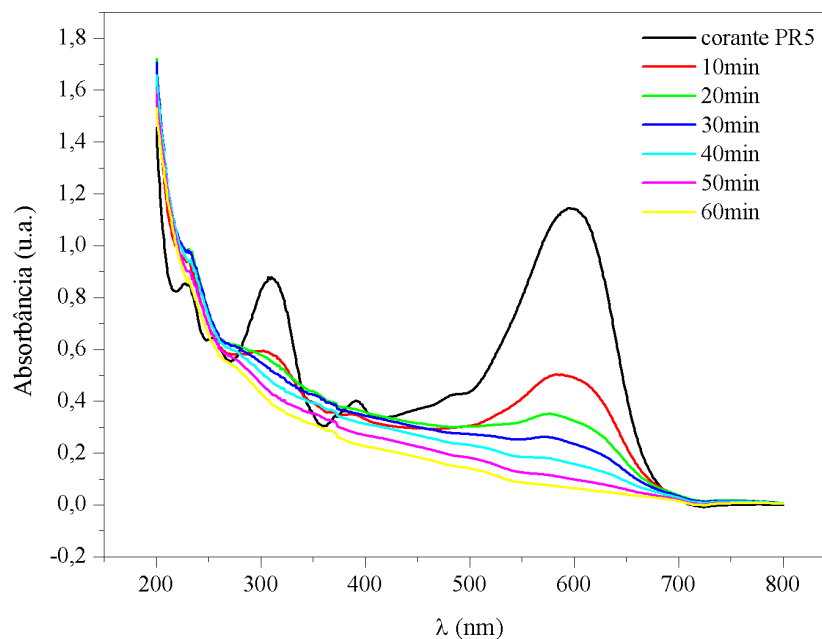


Figura 45. Monitoramento espectroscópico do estudo de degradação do corante Preto Reativo 5: 50mg.L em pH 3,0, $[H_2O_2]_0$: 50 mg.L⁻¹, suporte: 500 mg da amostra A2 350

Um importante ponto na concepção de sistemas catalíticos heterogêneos usados em processos de oxidação é a resistência das espécies metálicas em serem lixiviadas em solução sob as condições em que ocorre o processo foto-Fenton. Neste sentido, a estabilidade do material foi avaliada a cada estudo de degradação em termos de concentração de ferro residual com o tempo de reação. A Figura 46 mostra o monitoramento do consumo de peróxido de hidrogênio e a perda de ferro por lixiviação na solução.

Percebe-se que conforme a reação se processa há uma redução na concentração de ferro na solução, indicando que o lixiviamento do ferro em solução é contínuo. O mesmo é observado para o peróxido de hidrogênio, que é consumido no decorrer do processo.

Feng e colaboradores afirmam que quando o lixiviamento dos íons ferro ocorre de forma contínua e linear, o processo heterogêneo é o principal responsável na degradação do corante Orange II. Enquanto que quando há a formação de picos na concentração do ferro seguidos de diminuição, indicando um lixiviamento não contínuo, há indícios de que ambos os processos, homogêneo e heterogêneo, ocorrem simultaneamente. ^[24] Contudo, é muito difícil quantificar a contribuição efetiva do processo homogêneo, porque a quantidade de ferro lixiviada em solução varia com o tempo de reação. ^[23]

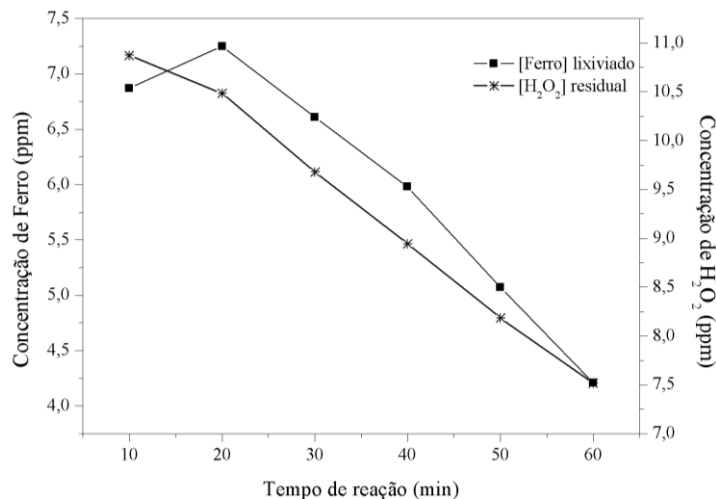


Figura 46. Monitoramento de ferro e peróxido de hidrogênio para o estudo cinético de degradação do corante modelo preto reativo 5

O uso de formas imobilizadas de ferro surgiu da tentativa de poder empregar esse processo de degradação em sistemas com valores de pH mais neutros ou até mesmo próximos a basicidade. Uma outra vantagem dessa proposta está na possibilidade do reuso do material em mais de um estudo catalítico. A eficiência do catalisador foi testada submetendo o mesmo material a estudos subsequentes, após ser lavado com água e seco a 100°C em estufa. Os resultados são mostrados na Figura 47, e evidenciam um rendimento favorável na degradação por até 3 usos. De acordo com o monitoramento espectroscópico, o catalisador conseguiu promover a degradação de aproximadamente 60% em 70 minutos de reação, em seu 3º uso consecutivo.

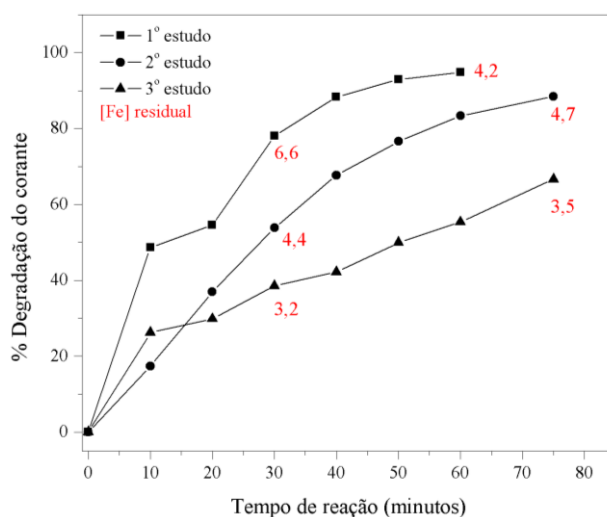


Figura 47. Monitoramento espectroscópico do estudo de reuso do material na degradação do corante preto reativo 5: 50 mg.L⁻¹, pH: 3,0, [H₂O₂]₀: 50 mg.L⁻¹, suporte: 500 mg da amostra A2 350.

O sistema like-Fenton ainda foi empregado em uma mistura de corantes (Preto reativo 5, Azul reativo 19, Laranja reativo 16 e Amarelo brilhante) na concentração de 50 mg.L⁻¹ cada e pH 3,0. Os resultados obtidos estão na Tabela 16 e o acompanhamento espectroscópico na Figura 48.

Tabela 16. Cinética de degradação da mistura de corantes em pH 3,0

tempo (minuto)	% Degradação	Ferro residual (mg.L ⁻¹)
10	41,361	9,1
20	47,276	8,6
30	59,122	8,2
40	66,816	7,3
50	70,698	6,4
60	75,954	7,2
70	82,076	6,3
80	82,685	6,3

Os resultados revelaram que a degradação logo nos primeiros 30 minutos de reação foi de aproximadamente 59%. Monitorando-se entre 350 e 700nm, região em que absorvem todos os grupos cromóforos, observa-se uma redução acentuada da absorbância. Trata-se de um resultado relevante, principalmente levando-se em consideração a complexidade do sistema, agora com uma mistura de corantes como substrato degradado.

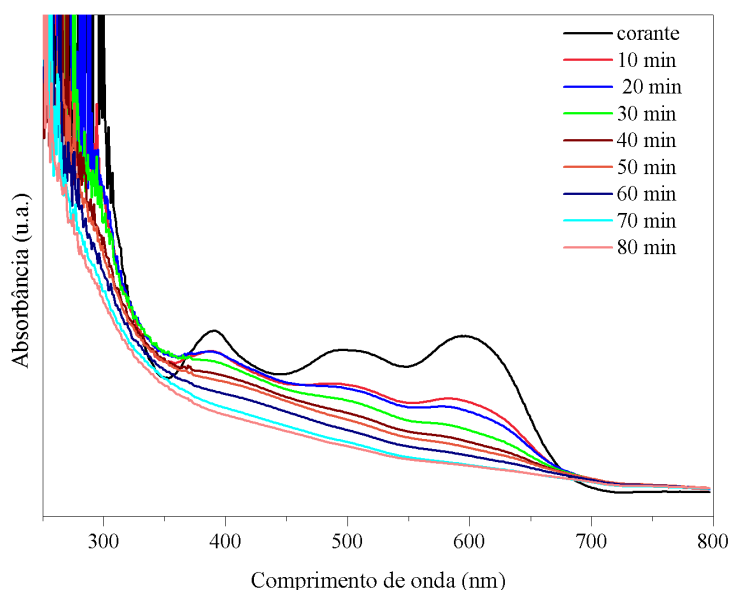


Figura 48. Monitoramento espectroscópico da degradação da mistura de corantes 50 mg.L⁻¹, pH: 3,0, [H₂O₂]₀: 50 mg.L⁻¹, suporte: 500 mg da amostra A2 350.

A Figura 49 mostra o acompanhamento da concentração de ferro lixiviado em solução

e a concentração de peróxido de hidrogênio residual com o tempo de reação de degradação da mistura de corantes realizada em pH 3,0

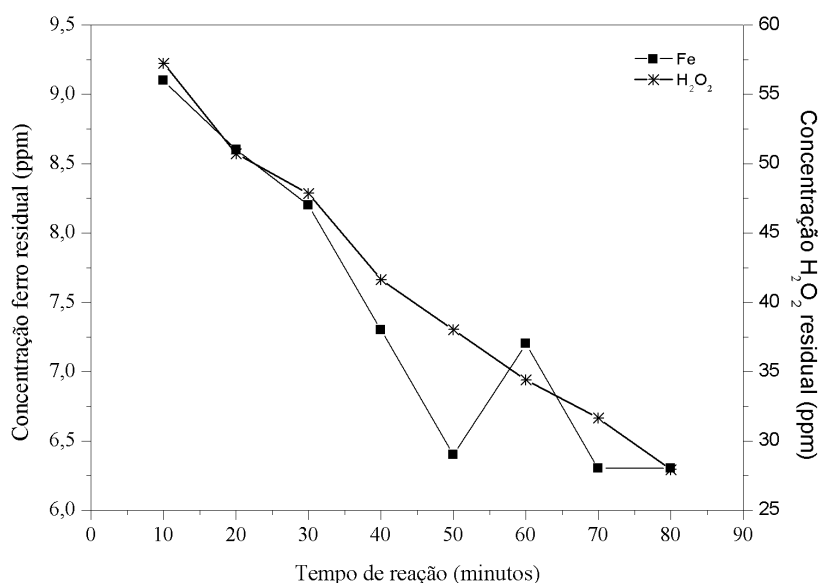


Figura 49- Monitoramento de ferro e peróxido de hidrogênio residuais na degradação da mistura de corantes em pH 3,0

O monitoramento do ferro lixiviado em solução e do peróxido residual mostrou que a concentração de peróxido de hidrogênio é reduzida linearmente com o tempo de reação, indicando seu consumo durante o processo. Já a lixiviação de íons Fe^{3+} é reduzida até 50 minutos de reação, e sofre um leve aumento com 60 minutos de reação.

Fundamentada na proposta de o catalisador suportado evitar a precipitação de oxihidróxidos de ferro em pH acima de 4,0, o processo foi aplicado em pH levemente básico (7,5), como mostra a Tabela 17 e o monitoramento espectroscópico da Figura 50.

Tabela 1719. Cinética de degradação de mistura de corantes em pH 7,5

tempo (min)	% Degradação	Ferro residual (mg.L ⁻¹)
10	13,010	4,9
20	27,737	4,6
30	44,256	4,6
40	56,190	4,4
50	63,513	4,5
60	69,677	4,5
90	86,625	3,9

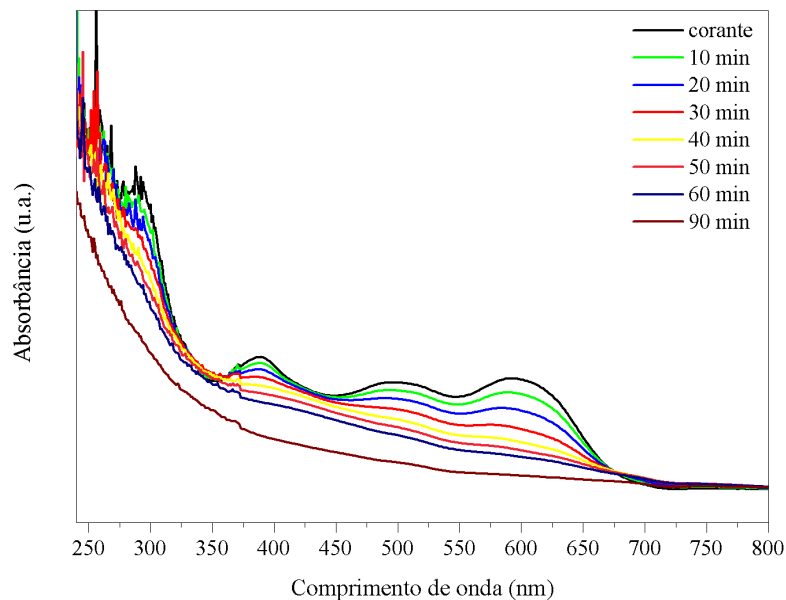


Figura 50. Monitoramento espectroscópico do estudo de degradação de uma mistura de corantes, 50mg.L em pH 7,5, $[H_2O_2]$: 50 mg.L⁻¹, catalisador: 500 mg da amostra A2 350.

Mesmo sacrificando a eficiência do processo, esta modificação apresenta vantagens adicionais, representada pela diminuição da lixiviação de ferro em solução, e pela eliminação de etapas de neutralização que se fazem necessárias ao final do processo. Nessas condições o estudo cinético se mostrou eficaz na degradação, permitindo a obtenção de resultados satisfatórios, mesmo que em menor rendimento se comparado ao estudo em pH ácido. Pouco mais de 50% do corante foram degradados em 60 minutos de reação.

A Figura 52 apresenta o monitoramento do teor de ferro residual em solução e a concentração de peróxido de hidrogênio residual com o tempo de reação de degradação em meio levemente básico.

Analisando a tabela a Figura 52 e a Tabela 17, percebe-se que o lixiviamento de ferro em solução foi menor nesse estudo de degradação se comparado ao mesmo estudo em meio ácido (pH 3,0).^[8, 79]

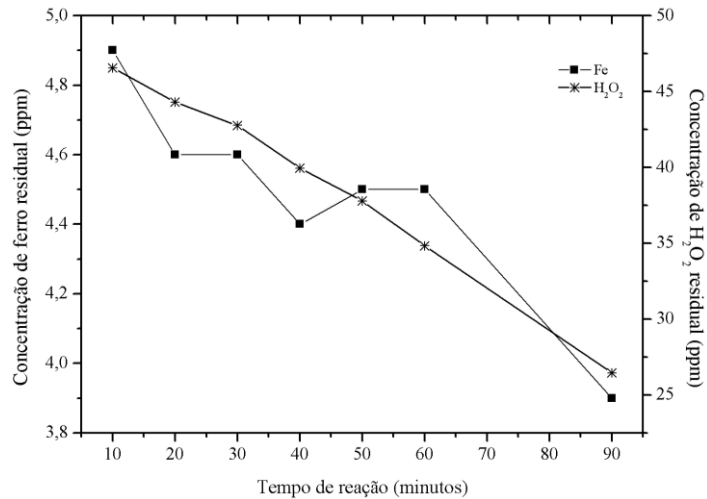


Figura 51. Monitoramento de ferro e peróxido de hidrogênio residuais na degradação de mistura de corantes em pH 7,5

Isso pode ser relacionado à menor eficiência no processo de degradação sob essa condição básica. Supondo a ocorrência tanto da catálise homogênea quanto heterogênea, pode-se esperar que o menor lixiviamento de ferro em solução cause redução na eficiência do processo de degradação do corante em meio básico.

Nota-se que o lixiviamento de íons férricos em solução aconteceu de forma contínua com concentração de aproximadamente 4,0 ppm em 90 minutos de reação. O consumo de peróxido de hidrogênio aconteceu de forma também contínua reduzindo-se a metade da concentração inicial em 90 minutos de reação.

6. CONCLUSÕES

As caracterizações comprovaram a obtenção do óxido misto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ com formação de partículas com tamanho de 60-80 nm, em média. Através da difração de raios-X observou-se que o tratamento térmico leva a cristalização dos materiais, com formação de cristais de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como fase principal. As imagens de microscopia eletrônica de varredura indicam a formação das partículas de hematita na superfície da matriz de amorfa de sílica.

A diferença na rota de síntese (catalisador) está possivelmente na disponibilidade dos íons férricos na solução, uma vez que em meio básico há precipitação de hidróxidos insolúveis de ferro. Dessa forma, há menos íons férrico disponíveis para formação do óxido misto, tornando processo de cristalização pouco efetivo e com menor crescimento de grãos, comprovado pelo MEV e pela difração de raios-X dos materiais da série B2. Esse efeito é pronunciado apenas nos materiais sintetizados com maior teor de ferro (da série B2), uma vez que não foi observado comportamento semelhante para os materiais da série B1.

Através das medidas de potencial zeta, concluiu-se que as amostras das séries A e B se comportam de maneira distinta frente a mudança de pH, indicando a diferença de carga da superfície desses materiais, possivelmente causado pela menor concentração de ferro nas amostras da série B2.

As análises de caracterização ajudaram a explicar a melhor eficiência dos materiais da série A em relação aos da série B, no processo de degradação de corantes.

Embora os azo corantes apresentem uma composição complexa, os resultados dos estudos de degradação sugeriram uma elevada potencialidade do processo *like*-Fenton, como auxiliar na remediação desses resíduos. O conjunto de resultados faz crer que esse processo pode ser utilizado como tratamento para efluentes têxteis, ou como um pré/pós tratamento.

O estudo de degradação em pH levemente básico foi um fator muito relevante, visto que, uma das finalidades em se utilizar formas imobilizadas de ferro é justamente trabalhar em pH acima de 3. O estudo em pH 7,5, foi muito satisfatório, uma vez que obteve-se degradações de mais de 50% em 60 minutos de reação.

Foi observado também que o material pode ser reutilizado, por pelo menos três vezes, tornando-o viável seu reuso.

Através da análise do monitoramento de ferro lixiviado em solução durante o processo de degradação foi suposto que o processo catalítico ocorre tanto de forma homogênea quanto

heterogênea, porém a contribuição heterogênea para o processo *like*-Fenton foi maior.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Britto, J. M.; Rangel, M. C.; **Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais**, Química Nova, 2008, 31, 114-122.
2. Freire, R.S.; Pelegrini, R.; Kubota, L.T.; Durán N.; Zamora, P.P. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**, Química Nova 2000, 23, 504-511
3. Martínez, F. Calleja, G. Melero, J.A. Molina, R. **Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol**, Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70, 452-460
4. Silva, M. R. A. da; Oliveira, M. C. de; Nogueira, R. F. P.; **Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas**, Eclética Química 2004, 29 (2), 19-25.
5. Nogueira, R.F.P., Trovó, A.G.; Silva da, M.R.A.; Villa, R. **Fundamentos e aplicações dos processos Fenton e foto-Fenton**, Química Nova 2007, 30, 400-408
6. Freire, R. S.; Pereira, W.S.; **Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes**, Química Nova 2005, 28, 130-136.
7. Almeida, E. Assalin, M. R. Rosa, M. A. Durán, N., **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**, Química Nova, 2004, 27 (5), 818-824
8. 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, 2007, 75, 312-323.
9. Zanoni, M.V.B.; Carneiro, P.A.; **O descarte dos corantes têxteis**, Ciência Hoje 2001, 61-63.
10. Guarantini, C. C. I., Zanoni, M. V.; **Corantes têxteis**, Química Nova 2000, 23, 71-75

11. Catanho, M.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. J.; **Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis**, Química Nova 2006, 29, 983-989.
12. Andreas, J.; Dalmolin, M. C.; Oliveira, I. B. J.; Barcellos, I. O.; **Aplicação de ciclodextrinas em processos têxteis**, Química Nova 2010, 33, 929-937.
15. Apostila: **Poluentes e Fontes: Orgânicos**, Instituto de Química- USP, São Paulo Disponível em http://www.usp.br/gpqa/Disciplinas/qfl3201/pol_org.pdf acessado em setembro de 2010.
16. Núñez, L. García-Hortal, J. A. Torrades, F.; **Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton process**, Dyes and Pigments, 2007, 75, 647-652.
17. Liotta, L.F.; Gruttadauria, M.; Carlo, G. Di.; Perrini, G.; Librando, V.; **Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity**, Journal of Hazardous Materials, 2009, 162, 588-606.
18. Huang, C. Huang Y.; **Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxide**, Applied Catalysis A: General, 2008, 346, 140-148
19. Kusvuran, E. Irmak, S. Yavuz, I. Samil, A. Erbatur, O.; **Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of reactive Black 5 azo dye**, Journal of Hazardous Materials B, 2005, 119, 109-116.
20. Neyens, E. Baeyns, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique**, Journal of Hazardous Materials B, 2003, 33-50.
21. Arslan-Alaton, I. Tureli, G. Olmez-Hanci, T., **Treatment of azo dye production wastewaters using photo-Fenton-like advanced oxidation process: optimization by response surface methodology**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, 202, 142-153.
22. Martínez, F. Calleja, G. Melero, J.A. Molina, R.; **Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst**, Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 60, 181-190.

23. Herney-Ramirez, J. Vicente, M. A. Madeira, L. M.; **Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 98, 10-26.
24. Feng, J. Hu, X. Yue, P. L. **Discoloration and mineralization of orange II using different heterogeneous catalysts containing Fe: a comparative study**, *Environmental Science Technol.*, 2004, 38, 5773-5778.
25. O.S.N. Sum, J. Feng, X. hu, P.L. Yue, **Pillared laponite clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous catalysts for photo-Fenton degradation of acid black 1**, *Chemical Engineering Science*, 2004, 59, 5269-5275
26. Navalon, S. Alvaro, M. Garcia, H. **Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, sílicas and zeolites**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99, 1-26
27. Du, W.; Xu, Y.; Wang, Y. **Photoinduced Degradation of Orange II on Different Iron (Hydr)oxides in Aqueous Suspension: Rate Enhancement on Addition of Hydrogen Peroxide, Silver Nitrate, and Sodium Fluoride**, *Langmuir*, 2008, 24, 175
28. Sung-Ho Kong, Richard J. Watts, Jin-Ho Choi, **Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide**, *Chemosphere*, 1998, 37, 1473-1482
29. Watts, R. J.; Udell, M. D.; Kong, S. H.; Leung, S. W.; **Fenton-Like Soil Remediation Catalyzed by Naturally Occurring Iron Minerals**, *Environ. Eng. Sci.* 1999, 16, 93;
30. Nassar, E. J.; Ribeiro, Y. M.; Ribeiro, S. J. L.; **Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel**, *Química Nova*, 2002, 25, 27-31
31. Wu, Y. Ren, X. Wang, J. **Facile synthesis and morphology control of zeolite MCM-22 via two step sol-gel route with tetraethyl ortosilicate as sílica source**, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113, 773-779.
32. Hiratsuka, R. S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; **O processo sol-gel: uma visão físico-química**, *Química Nova*, 1995, 171-180
33. López, T.; Méndez, J.; Zamudio, T.; Villa, M.; **Spectroscopic study of sol-gel silica doped with iron íons**, *Materials Chemistry and Physics*, 1992, 30, 161-167.

34. Raileanu, M.; Crisan, M.; Petrache, C.; Crisan, D.; Zaharescu, M.; **Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposites obtained by different route sol-gel**; Journal of Opoelectronics and Advanced Materials, Vol. 5, (2003), No 3, 693-698
35. Braileanu, A.; Raileanu, M.; Crisan, M.; Crisan, D.; Birjega, R.; Marinescu, V.E.; Madarász, J.; Pokol, G.; **Thermal behaviour study of some sol-gel iron-silica nanocomposites**; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 88 (2007), 1, 163-169
36. Bach, A. Zach-Maor, A. Semiat, R.; **Characterization of iron oxide nanocatalyst in mineralization process**, Desalination, 2010.
37. Hermanec, M. Zboril, R. Medrik, I. Pechousek, J. Gregor, C.; **Catalytic efficiency of iron(III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles**, Journal American Chemical Society, 2007, 129, 10929-10936.
38. Aryn S. T., Pei-Yoong K.; **Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles**, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2009, 55, 22-45.
39. Schwertman, U.; Cornell, R. M. **Iron Oxide in the Laboratory: Preparation and Characterization**. VCH Publishers, Inc. New York. 1991
41. Clapsaddle, B.J.; Gash, A. E.; Satcher, J. H.; Simpson R.L.; **Silicon oxide in an iron (III) oxide matrix: the sol-gel synthesis and characterization of Fe-Si mixed oxide nanocomposites that contain iron oxide as the major phase**, Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 331, 190-201.
42. Jitianu, A.; Crisan, M.; Meghea, A.; Rau, I.; Zaharescu, M.; **Influence of the silica based matrix on the formation of iron oxide nanoparticles in the Fe₂O₃-SiO₂**, Journal of Materials Chemistry, 2002, 12, 1401-1407.
43. López, T.; Méndez, J.; Zamudio, T.; Villa, M.; **Spectroscopic study of sol-gel silica doped with iron ions**, Materials Chemistry and Physics, 1992, 30, 161-167.
44. Barick K.C., Varaprasad B.S.D.Ch.S., Bahadur D., **Structural and magnetic properties of γ - and ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles dispersed in silica matrix**. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356, 153-159

45. Bruni, S. Cariati, F. Casu, M. Lai, A., Musinu, A.; Piccaluga, G.; Solinas, S.; **IR and NMR study of nanoparticles-support interactions in a Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposite prepared by a sol-gel method**, NanoStructured Materials, 1999, 11, 573-586.
46. Concas, G. Ennas, G. Gatteschi, D. Musinu, A. Picalluga, G. Sangregorio, C. Spano, G. Stanger, J. L. Zedda, D. Chemical Matter, 1998, 10, 495.
47. Shriver, D.F.; Atikins, P.; **Química Inorgânica**, 4ª.Edição da editora Bookman, Porto Alegre-RS 2008.
48. Oswaldo, S.; **Fundamentos da espectroscopia Raman e infravermelho**, Editora Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1996.
49. Ribeiro, M.C.C., Santos, P.S. **Espectro eletrônico de absorção e perfil de excitação Raman. Duas faces de uma mesma questão**, Química Nova, 1992, 15, 4 pag 317-322
50. Faria, D.L.A.; Santos, L.G.; **Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman**, Química Nova, 1997, 20, 319-323.
51. Lihua Huo, Qiang Li, Hui Zhao, Lijun Yu, Shan Gao, Jinggui Zhao, **Sol-gel route to pseudocubic shaped α -Fe₂O₃ alcohol sensor: preparation and characterization**, Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 107, 915-920.
52. Livro Manual do equipamento analisador de Potencial Zeta da Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, New York, USA.
53. Atikins, P. Paula, J.; **Físico Química**, 8ª. Edição da editora LTC, Rio de Janeiro 2010.
54. Mambrini, G. P. Ponto Isoelétrico, Monografia UFSCar, 2007.
55. Felix, T. **Análise dos parâmetros eletrocinéticos superficiais de minerais contaminantes do carvão pela determinação do potencial zeta**, Trabalho de Conclusão de curso, UFSC, 2007.
56. Tadic, M. Kusigerski, V. Markovic, D. Milosevic, I. Spasojevic, V. **Anomalous behaviour of magnetic hysteresis loop in the α - Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites**, Materials Letters, 2009, 63, 1054-1056.
57. Fernandes, M. T. C. Kawachi, E. Y. **Influencia da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de oxido de ferro por microemulsão**, Química Nova, 2010, 1-5.

58. Barros Neto, B.; Scarmínio, I.S.; Bruns, R.E.; **Como fazer experimentos- Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: UNICAMP, 2001 pag.401
59. Souza, K. V. Zamora, P. P. Zawadzki, S. F.; **Imobilização de Fe(II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processo Fenton**, Química. Nova 2008, 31, 1145.
60. Nogueira, R. F. P. Oliveira, M. C. Paterlini, W. C.; **Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate**, Talanta, 2005, 66, 86-91
61. Oliveira, M. C.; Nogueira, P. R. F.; Gomes Neto, J. A.; **Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton**, Química Nova 2001, 24, 188-190
62. Lenza, R. F. S. Vasconcelos, W. L. **Síntese de membranas cerâmicas via sol-gel utilizando TEOS e N,N-dimetilformamida**, Química Nova, 2002, 25, 893-896
63. Almeida, M.P.S.; Caiado, K.L.; Sartoratto, P.P.C.; Cintra Silva, D.O.; Pereira, A.R.; Morais, P.C.; **Preparation and size-modulation of silica-coated maghemite nanoparticles**; Journal of Alloys and Compounds, 2010, 500, 149-152
64. Battisha I.K., Afify H.H., Ibrahim M., **Synthesis of Fe₂O₃ concentrations and sintering temperature on FTIR and magnetic susceptibility measured from 4 to 300 K of monolith silica gel prepared by sol-gel technique**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 306, 211-217.
66. Guang-She, L. Li-Ping, L. Smith Jr. R.L. Inomata, H.; **Characterization of dispersion process for NiFe₂O₄ nanocrystals in a silica matrix with infrared spectroscopy and eletron paramagnetic resonace**, Journal of Molecular Structure, 2001, 560, 87-93.
67. Sartoratto, P.P.C. Caiado, K.L. Pedroza, R.C. Silva, S.W. da; Morais, P.C.; **The thermal stability of maghemite-silica nanocomposites: An investigation using X-ray diffraction and Raman spectroscopy**, Journal of Alloys and Compounds, 2007, 434, 650-654.
68. Zhou, X. Yang, H. Wang, C. Mao, X. Wang, Y. Yang, Y. Liu, G.; **Visible light induced photocatalytic degradation of rodamine B on one-dimensioal iron oxide particles**, Journal of Physical Chemistry, 2010, 114, 17051-17061.

69. Savii, C. Popovici, M. Enache, C. Subrt, J. Niznansky, D. BAKardzieva, S. Caizer, C. Hrianca, I.; **Fe₂O₃-SiO₂ composites obtained by sol-gel synthesis**, Solid State Ionics, 2002, 151, 219-227.
71. Tadic, M. Kusigerski, V. Markovic, D. Milosevic, I. Spasojevic, V. ; **High concentration of hematite nanoparticles in sílica matrix: structural and magnetic properties**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, 321, 12-16.
72. Clapsaddle, B. Gash, A. E. Satcher Jr., J. H. Simpson, R. L.; **Silicon oxide in a iron (III) oxide matrix: the sol-gel synthesis and characterization of Fe-Si mixed oxide nanocomposites that contain iron oxide as the major phase**, Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 331, 190-201.
73. Zhang, Z. Hossain, M. F. Takahashi, T.; **Self-assembled hematite (α Fe₂O₃) nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of azo dye under simulated solar light irradiation**; Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95, 423-429.
74. Shi, J. B. Lee, C.W. Guo, J.W. Cheng, M.J. Wu, C. Chen, C.J. Chen, Y.C. Lin, Y.T. Chang, C.C.; **Optical and magnetic properties of elliptical hematite nanoparticles coated of uniform continuous layers of sílica different thickness**, Materials Letter, 2007, 61, 5268-5270.
75. Raileanu M., Crisan M., Crisan D., Braileanu A., Dragan N., Zaharescu M., Stan C., Predoi D., Kuncser V., Marinescu V.R., Hodoroagea S.M., **FexOy nanoparticles embedded in sol-gel vitreous silica. The effect of the catalyst nature**, Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354, 624-631.
76. Parks, G. **The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems**, 1964.
77. Almeida, M.P.S. de. **Síntese e caracterização de nanopartículas de maguemita recobertas com sílica funcionalizada com grupos amina**. 2008. 70p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO
78. Trovó, A. G. Villa, R.D. Nogueira, R.F.P.; **Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminantes agrícolas**. Química Nova, 2005, 28 (5) 847-851.
79. Feng, J. Hu, X. Yue, P.L.; **Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst**. Water Research, 2006, 40, 641-646.