

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

**MATERIAL MISTO DE ARGILA/ÓXIDO DE FERRO
APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE FENOL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LIDIANE YUMI TAKETA

GUARAPUAVA-PR

2014

LIDIANE YUMI TAKETA

**MATERIAL MISTO DE ARGILA/ÓXIDO DE FERRO APLICADO NA
DEGRADAÇÃO DE FENOL**

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.

Professor Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
Orientador

GUARAPUAVA-PR

2014

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

T136m Taketa, Lidiane Yumi
Material misto de argila/óxido de ferro aplicado na degradação de fenol /
Lidiane Yumi Taketa. -- Guarapuava, 2014
xiii, 73 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, 2014

Orientador: Sérgio Toshio Fujiwara

Banca examinadora: Carla Sirtori, Eryza Guimarães de Castro

Bibliografia

1. Química. 2. Química aplicada. 3. Fenol. 4. Argila. 5. like-Fenton. I.
Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada.

CDD 542

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à todos que de alguma
forma contribuíram para sua conclusão.

AGRADECIMENTOS

Certamente a conclusão desta dissertação, não seria possível sem a contribuição e a colaboração de muitas pessoas, às quais gostaria de expressar minha gratidão:

Agradeço primeiramente as bênçãos de Deus e as graças de Santa Rita de Cássia.

Aos meus pais, por terem me transmitido princípios essenciais da vida e por terem me ensinado que o trabalho e o esforço sempre compensam.

Ao meu orientador, Professor Dr. Sérgio Toshio Fujiwara, pela amizade e apoio na orientação deste trabalho.

Aos meus amigos que sempre estiveram sempre presentes, companheiros de estudo, de momentos tristes e felizes. Obrigado a todos pela mão quando precisei.

À Camila que gentilmente conduziu as medidas de espectroscopia de absorção atômica.

Aos professores que fizeram parte da minha formação, e contribuíram para a conclusão desse trabalho fornecendo dicas, informações e principalmente seus conselhos e carinho sempre que precisei.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À UNICENTRO e a UEPG pela estrutura oferecida.

"Determinação, coragem e auto confiança são fatores decisivos para o sucesso. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação, conseguiremos alcançá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho."

Dalai Lama

RESUMO

Lidiane Yumi Taketa. Material misto de argila e ferro aplicado na degradação de fenol via processo like-Fenton.

O presente trabalho descreve a preparação e caracterização de um catalisador misto de argila e ferro imobilizado em lâmina de vidro e sua aplicação na degradação de fenol via processo like-Fenton. Inicialmente foi preparado o material misto de argila e ferro, o qual foi imobilizado em lâminas de vidro através de diferentes tratamentos térmico, resultando em dois materiais: MMAFe550 e MMAFe750. A caracterização desses materiais foi realizada por espectroscopia de absorção atômica, difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. A aplicação do catalisador preparado foi encaminhada com base nos resultados obtidos no planejamento fatorial 2^3 . Foi observado que o MMAFe750 se destaca sob o MMAFe550 devido seu desempenho de degradação e sua elevada resistência mecânica. O estudo cinético de degradação mostrou que o MMAFe750 foi capaz de catalisar a reação de degradação do fenol em pH neutro na ausência de lixiviação do ferro suportado resultando em uma excelente resposta de degradação. Em pouco mais de 125 min de reação 50 % do fenol já havia sido eliminado. Estudos de reutilização do catalisador mostraram que o material da lâmina de vidro, não é perdido ao final de seis ensaios de degradação, e que a lixiviação de ferro é inexistente, indicando que o processo ocorre de forma heterogênea.

Palavras-Chave: fenol, argila, like-Fenton.

ABSTRACT

Lidiane Yumi Taketa. Mixed material of iron catalyst and clay applied at phenol degradation phenol by like-Fenton process.

This paper describes the preparation and characterization of the mixed material of iron and clay catalyst immobilized on surface glass slide and application in degradation of phenol by like-Fenton process. Firstly was prepared mixed material of iron. This material was immobilized on surface glass slide through of heat treatment, resulting two materials: MMAFe550 and MMAFe750. The characterization was taken by atomic absorption spectroscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The application of the catalyst was based results had through factorial design 2^3 . It was observed that the MMAFe750 better then MMAFe550 because of degradation performance and high mechanical resistance. The MMAFe750 was able to catalyze the degradation reaction of the phenol. The kinetic study showed that MMAFe750 presented excellent degradation response, the MMAFe750 was able to catalyze the degradation phenol reaction using neutral pH in the absence of leaching of supported iron. The process achieved 50 % of phenol elimination after 125 minutes of reaction. And reuse study of catalyst revealed that the not undergoes lost material of glass slide after six reuse cycles degradation realize and leaching of iron. These results pointed that the reaction happens by heterogeneous process.

Keywords: phenol, clay, like-Fenton.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
EPÍGRAFE	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE SÍMBOLOS E FIGURAS	viii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	xi
1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo geral.....	15
2.2. Objetivos específicos.....	15
3. REFERÊNCIAL TEÓRICO	16
3.1. Indústria de papel e celulose.....	17
3.1.1. Fenóis e fenóis clorados.....	19
3.2. Tratamento de resíduos.....	20
3.3. Reação Fenton.....	22
3.4. Foto-Fenton.....	23
3.5. Like-Fenton.....	26
3.6. Argilas.....	28
3.7. Mecanismo de degradação do fenol.....	30
4. METODOLOGIA	33
4.1. Preparação do catalisador.....	33
4.1.1. Preparação do material misto de argila e ferro.....	33
4.1.2. Imobilização do material obtido.....	33
4.2. Caracterização do catalisador.....	34

4.2.1. Espectroscopia de absorção atômica.....	34
4.2.2. Difração de raio-x.....	34
4.2.3. Espectroscopia Raman.....	35
4.2.4. Espectroscopia no infravermelho.....	35
4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura.....	36
4.3. Estudos de degradação.....	36
4.3. Planejamento fatorial.....	36
4.4. Estudo de degradação.....	37
4.5. Estudo de reutilização do material.....	39
4.6. Estudo Cinético.....	40
4.7. Monitoramento analítico.....	40
4.7.1. Fenol.....	40
4.7.2. Peróxido de hidrogênio.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1. Caracterização do catalisador.....	42
5.1.1. Difração de raios X.....	43
5.1.2. Espectroscopia Raman.....	46
5.1.3. Espectroscopia infravermelho.....	47
5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	48
5.2. Planejamento fatorial.....	52
5.3. Estudo dos efeitos.....	53
5.4. Estudo de degradação.....	56
5.5. Estudo de reutilização.....	61
5.6. Estudo cinético.....	63
6. CONCLUSÃO.....	65
7. ETAPAS FUTURAS.....	66
8. REFERÊNCIAS.....	67

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVEATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas
ARGILA SI	Argila sódica importada
BRACELPA	Associação Brasileira de Celulose e Papel
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
MMAFe	Material misto de argila e ferro
MMAFe550	Material misto de argila e ferro calcinado à 550 °C
MMAFe750	Material misto de argila e ferro calcinado à 750 °C
NBR	Norma brasileira
POA	Processos oxidativo avançado
UV	Ultravioleta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura proposta para lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	18
Figura 2. Estrutura molecular do fenol e de fenóis clorados.....	19
Figura 3. Esquema representativo do processo foto-Fenton.....	24
Figura 4. Representação da estrutura da argila bentonita (2:1).....	29
Figura 5. Representação do modelo da degradação do fenol de Devlin e Harris.....	31
Figura 6. Reator fotoquímico: 1) Agitador; 2) Lâmpada; 3) Bulbo protetor; 4) Mangueira do banho termostaticado; 5) Reator descontínuo; 6) Coletor de amostra.....	38
Figura 7. Fluxograma do estudo de degradação.....	39
Figura 8. Fotos dos materiais: a) Suspensão coloidal argila e ferro; b) MMAFe550; c) MMAFe750.....	43
Figura 9. Difratoograma de raios-x dos materiais: argila sódica importada; MMAFe; MMAFe550 e MMAFe750.....	44
Figura 10. Espectros Raman dos materiais: MMAFe; MMAFe550 e MMAFe750.....	46
Figura 11. Espectros na região do infra-vermelho da argila sódica importada e dos materiais obtidos.....	47
Figura 12. Micrografias dos materiais: a) argila sódica importada; b) MMAFe.....	49
Figura 13. Micrografia dos materiais: a) MMAFe550; b) MMAFe750.....	49
Figura 14. Micrografias dos materiais: a) MMAFe550; b) MMAFe750. Obtida com ampliação de 2400 vezes.....	50
Figura 15. Micrografias dos materiais: a) MMAFe750; b) MMAFe750 após ser utilizado em seis ensaios de degradação.....	50
Figura 16. Mapeamento do ferro no MMAFe750.....	51
Figura 17. Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3	55
Figura 18. Monitoramento espectroscópico da reação de degradação do fenol via processo like-Fenton.....	56
Figura 19. Monitoramento analítico da reação de degradação do fenol via processo like-Fenton.....	58
Figura 20. Monitoramento analítico dos ensaios de reutilização do catalisador MMAFe750.....	61

Figura 21. Monitoramento analítico para cada ensaio de reutilização do catalisador MMAFe750: a) Primeiro ensaio; b) Segundo ensaio; c) Terceiro ensaio; d) Quarto ensaio; e) Quinto ensaio; f) Sexto ensaio.....	62
Figura 22. Gráfico para primeira ordem da degradação do fenol.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros avaliados através do planejamento fatorial 2^3	36
Tabela 2. Variação do espaço basal.....	45
Tabela 3. Parâmetros avaliados para otimização do sistema like-Fenton.....	52
Tabela 4. Planejamento Fatorial 2^3 para otimização da reação like-Fenton.....	52
Tabela 5. Coeficientes de contraste e porcentagem de degradação média.....	53
Tabela 6. Efeitos médios calculados e seus erros padrão para o planejamento fatorial 2^3 .	54
Tabela 7. Concentração residual do ferro na solução de degradação.....	59
Tabela 8. Constantes de velocidade da degradação do fenol.....	64

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de processos capazes de remediar efluentes contendo compostos orgânicos persistentes tem se tornado alvo de muitas pesquisas. Isso se deve a intensificação da preocupação com o meio ambiente nos últimos anos, principalmente em relação aos problemas relacionados aos recursos hídricos. Essa preocupação não está ligada apenas à escassez da água, mas principalmente devido à implantação de leis cada vez mais restritivas.

Certamente um dos maiores problemas da sociedade moderna está relacionado à disposição final dos resíduos gerados. Atividades domésticas assim como industriais, especialmente em países desenvolvidos, geram elevadas quantidades de resíduos e efluentes que são muitas vezes descartados diretamente em cursos naturais causando grande impacto ambiental, prejudicando a fauna e flora local. ^[1] Além disso, rejeitos industriais, mesmo em pequenas quantidades podem entrar na cadeia alimentar humana e provocar doenças e síndromes. Alguns compostos como os fenóis além de serem tóxicos possuem elevado potencial carcinogênico. ^[2]

O fenol é um produto utilizado como matéria prima em vários seguimentos industriais. Como por exemplo, na fabricação de plásticos, fármacos, corantes, desinfetantes, inseticidas, herbicidas e explosivos. Desta maneira o fenol está presente nos resíduos desses seguimentos além dos efluentes de indústrias de papel e celulose.

De acordo com a resolução CONAMA n° 430, publicada em 13 de maio de 2011, o padrão de lançamento de fenóis em efluentes industriais é de 0,5 mg.L⁻¹. ^[3] Uma vez que rejeitos industriais apresentam elevadas concentrações de fenóis, se faz necessário o tratamento eficaz dos efluentes contendo este composto.

Em geral, existem muitas técnicas disponíveis para o tratamento de resíduos. Muitas vezes, os resíduos são levados a uma forma inerte e estocados, ^[2] o que não leva a eliminação do poluente. Os processos de tratamento de efluentes devem ser usados para garantir a eliminação do contaminante, a fim de alcançar os níveis aceitáveis de descarte determinado para cada tipo de poluente.

Processos avançados de oxidação (PAOs), baseados na geração de radical hidroxila, têm sido descritos como mais promissores para o tratamento de resíduos. Devido à alta capacidade oxidativa do radical HO[•] (E = 2,73 eV vs EPH) ^[4], ele pode levar a completa mineralização de uma grande classe de compostos de difícil degradação. Dentre os processos

avançado de oxidação, destaca-se uma poderosa fonte de radicais hidroxila, o processo Fenton. A reação do processo consiste na reação entre peróxido de hidrogênio e espécies de ferro:



Quando o processo recebe incidência de radiação ultravioleta, sua eficiência é potencializada. Isso ocorre devido a formação de quantidades adicionais de radicais hidroxila causada pela fotorredução de íons férricos formados durante a reação Fenton. A fotorredução regenera os íons ferrosos, fechando o ciclo catalítico, como representado na Equação 3.

A potencialidade conferida pelo emprego da radiação e a natureza homogênea permitem a aplicação do processo like-Fenton em sistemas contínuos de tratamento. Por outro lado, a natureza homogênea do sistema também causa limitação na faixa de pH operacional. Assim, para evitar a precipitação de óxidos férricos hidratados no meio reacional a reação é realizada à $pH < 3$. Esse problema tem sido contornado empregando as espécies de ferro responsáveis pela clivagem do H_2O_2 em radicais hidroxila de forma imobilizada. Utilizando suportes, como por exemplo, zeólitas, argilas e sílicas, resultando em uma reação heterogênea chamada de like-Fenton.

A possibilidade de trabalhar em uma faixa de pH mais ampla destaca o processo heterogêneo sobre o homogêneo, além disso, facilita a remoção do catalisador do meio reacional possibilitando sua reutilização.^[5]

Desta maneira este trabalho descreve o desenvolvimento de um material misto de argila e ferro como catalisador para o processo foto-Fenton e avaliação de sua atividade catalítica. Materiais de argila e ferro apresentam ótimos resultados como catalisadores. No entanto, se faz necessário a aplicação desse tipo de material de forma imobilizada, evitando que a suspensão de argila impeça a penetração da radiação na solução de estudo, afetando a eficiência do processo e exigindo um novo tratamento para a remoção do lodo formado.

Baseado na idéia de combinar as vantagens em se utilizar um material misto de ferro e ao mesmo tempo imobilizá-lo em lâmina de vidro, o estudo buscou a potencialização do material misto de argila e ferro na degradação de fenol. Procurando evitar a necessidade de

remoção do lodo formado pela suspensão de argila, trabalhando em temperatura ambiente e pH mais próximos do neutro.

O aperfeiçoamento do processo é essencial para tornar possível a aplicação do material proposto em escala industrial, pois o processo de tratamento de efluentes industriais deve ser economicamente viável e prático.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O principal objetivo desse trabalho foi avaliar a atividade fotocatalítica do material misto de argila e ferro (MMAFe) como catalisador da degradação de fenol através do processo like-Fenton.

2.2. Objetivos específicos

- Preparar o material misto de argila e ferro e imobilizá-lo em lâminas de vidro de 25,4 x 76,2 x 1 mm;
- Preparar dois materiais através da aplicação de temperaturas distintas no tratamento térmico;
- Caracterizar os materiais obtidos por espectroscopia de absorção atômica, difração de raio X, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura;
- Conhecer as melhores condições de trabalho para a degradação do fenol via processo like-Fenton através do planejamento fatorial 2^3 ;
- Aplicar o material de maior eficiência nos estudos de degradação de fenol via processo like-Fenton;
- Avaliar a estabilidade do material preparado após sucessivos ensaios de degradação.

3. REFERÊNCIAL TEÓRICO

Com o aumento populacional e o crescimento da atividade industrial, amplia-se a demanda por água doce para suprir tanto o consumo humano como a produção de alimentos no campo e vários setores industriais. A demanda por água doce vem crescendo rapidamente, apenas para irrigação são cerca de 54 %, 17% para indústria e para uso doméstico e urbano são apenas 22 % do consumo total estimado. ^[6]

As águas superficiais ou subterrâneas disponíveis para uso são denominadas de recursos hídricos. Seu uso está relacionado a qualquer atividade humana que de algum modo altere as condições das águas superficiais ou subterrâneas. ^[6] Assim a navegação, a geração de energia, a prática de pesca e recreação, o uso da água em decoração de paisagem, como fontes e lagoas, bem como o abastecimento para o consumo humano, industrial e agrícola são consideradas como atividades de uso da água.

Dessa maneira a água não é apenas de fundamental importância para a manutenção da vida de vários organismos vivos, mas também possui papel fundamental no desenvolvimento econômico e na qualidade de vida humana. Sua escassez pode acarretar em tensões políticas passíveis a guerra, além da sede, doenças e queda na produção de alimentos.

Esse recurso indispensável é considerado de grande abundância no planeta Terra, no entanto, apesar de a maior parte da superfície terrestre ser coberta por água, somente 3 % dela está disponível como água doce. Sendo que 2 % da água doce encontram-se congeladas nas calotas polares, apenas 1 % está armazenada em rios, lagos e em aquíferos. ^[7]

Apesar dessa quantidade de água existente no planeta ser constante, a poluição e o aumento contínuo do consumo de água pode levar ao esgotamento da capacidade de regeneração natural dos recursos hídricos. O problema já é realidade na China, um país onde o rápido desenvolvimento industrial causou sérios problemas ambientais. Devido a ausência do tratamento dos resíduos líquidos gerados, milhares de rios deixaram de existir, e dos rios que ainda restam cerca de 35 % estão completamente poluídos. ^[8]

A indústria é responsável pela geração de uma grande quantidade de resíduos tóxicos. São rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente. Quando esses resíduos são tratados de forma inadequada, seu descarte na natureza pode oferecer riscos não apenas a fauna e flora local, mas também à saúde humana.

Neste contexto a indústria de papel e celulose é considerada um dos setores industrial de maior risco de contaminação ambiental. [7] Uma vez que em seus processos são utilizados grandes volume de água e seu efluente resultante, de coloração escura, possui elevada carga orgânica de difícil degradação biológica.

3.1. Indústria de papel e celulose

O Brasil é o quarto maior produtor de celulose e o nono de papel. Segundo a Associação brasileira de papel e celulose – BRACELPA, somente no Brasil são 220 empresas de papel e celulose com atividade em 540 municípios. [9]

Esse seguimento industrial é considerado um dos que causam maior poluição no ambiente, principalmente devido ao processo de obtenção da celulose, que utiliza elevada quantidade de água e libera um efluente altamente tóxico. Estima-se que são liberados mundialmente mais de 62 milhões de metros cúbicos de efluentes produzidos na polpação e no branqueamento da celulose. [10]

O processo de polpação refere-se à remoção da lignina da madeira. A lignina encontra-se na parede celular das plantas associada à celulose. É uma macromolécula tridimensional amorfa complexa de natureza aromática. Sua função é conferir rigidez, impermeabilidade, resistência mecânica e proteção contra microorganismos, além de atuar no transporte de nutrientes, água e metabólicos. [11]

A estrutura dessa macromolécula aromática varia para cada vegetal. Um exemplo é a estrutura proposta para lignina de *Eucalyptus grandis* (madeira dura) representada na Figura 1.

O processo mais comum para a remoção da lignina da madeira é o processo conhecido como Kraft. Este processo emprega hidróxido de sódio e sulfeto de sódio sob elevadas temperaturas e pressões. A reação fragmenta a lignina em diversas moléculas menores, solúveis na solução alcalina.

Esse processo resulta em uma polpa de coloração escura. Para obtenção de uma polpa mais branca é necessário a aplicação de um processo de branqueamento. A coloração residual da madeira é removida por um processo de branqueamento que ocorre em vários estágios. Normalmente nessas etapas são empregados reagentes como cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, oxigênio e ozônio. Entre um estágio e outro as

substâncias, responsáveis pela coloração são removidas ^[11] através da lavagem da polpa, processo que consome elevada quantidade de água. O efluente resultante conhecido como “licor negro” possui além da coloração forte, elevada concentração de substâncias orgânicas tóxicas, mutagênicas para organismos aquáticos e de alta resistência à degradação microbiana.^[12] Estes compostos são principalmente fenóis clorados gerados pela reação entre a lignina residual e os reagentes clorados utilizados no branqueamento.

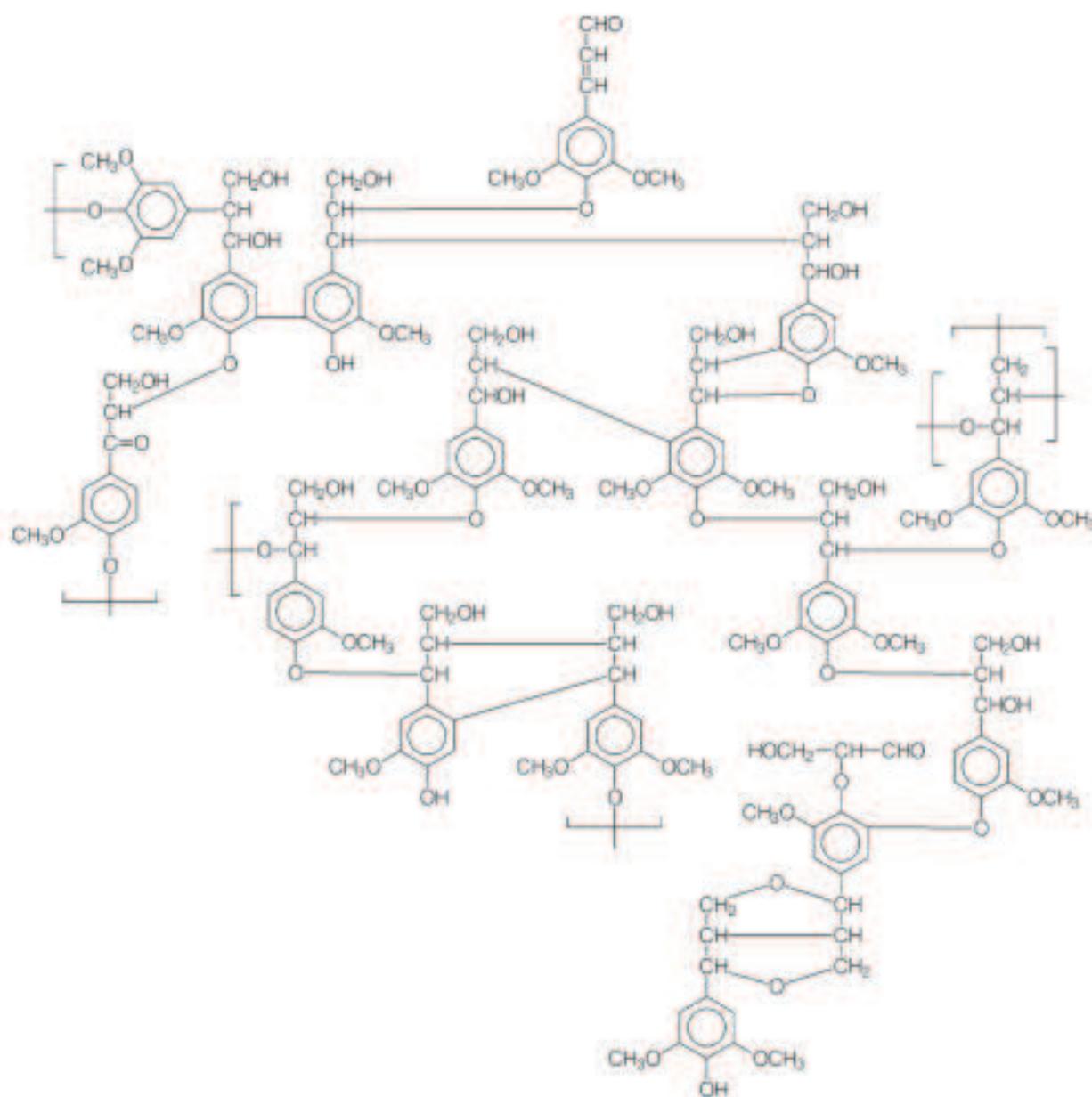


Figura 1. Estrutura proposta para lignina de *Eucalyptus grandis*.

3.1.1. Fenóis e fenóis clorados

Os fenóis e fenóis clorados são grandes poluidores dos sistemas aquáticos. São compostos tóxicos, de caráter carcinogênico, mutagênico, teratogênico e bioacumulativos em organismos aquáticos e de difícil degradação. [2] Clinicamente o fenol produz efeitos bacteriostáticos, impedindo o crescimento de bactérias em concentrações menores que 1% e acima dessa concentração possui ação bactericida. [13]

Em contato com o organismo humano o fenol pode provocar irritação da pele, olhos, membranas mucosas e no sistema respiratório superior. A dosagem letal oral é de 410 – 650 mg Kg⁻¹, e de 900 mg Kg⁻¹ por meio de inalação. [14] Em grandes concentrações o fenol é uma substância corrosiva podendo causar até mesmo a morte em caso de ingestão ou absorção pela pele. Seu efeito tóxico pode causar eritema, necrose tecidual, efeitos cardiovasculares, acidose metabólica, efeitos neurológicos e metahemoglobinemia severa. [15],[16]

A molécula do fenol é constituída por uma hidroxilas ao anel aromático, enquanto os fenóis clorados são substâncias organocloradas formadas a partir da adição de um ou mais átomos de cloro a estrutura do fenol (Figura 2).

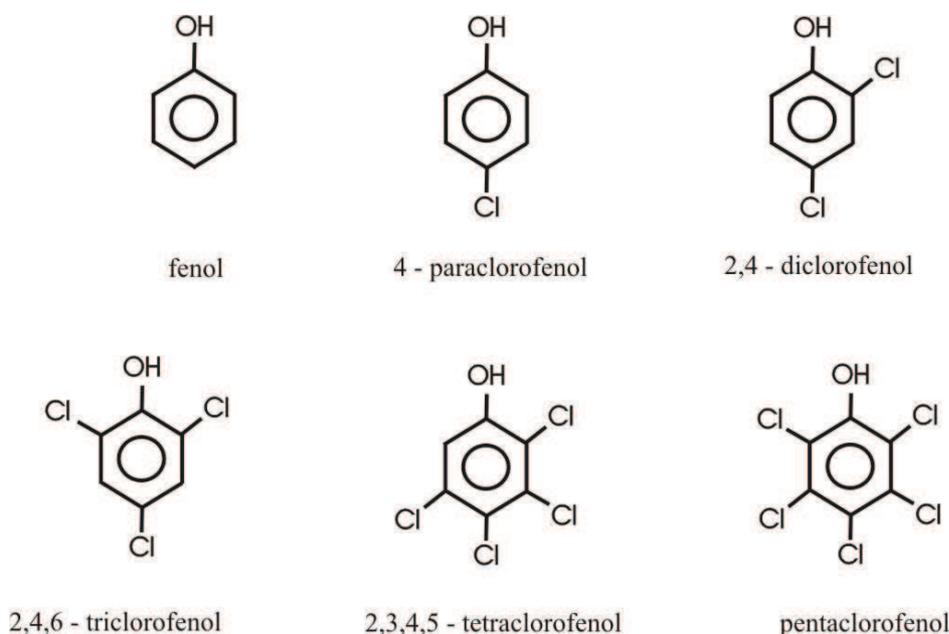


Figura 2. Estrutura molecular do fenol e de fenóis clorados.

Esses compostos não constituem apenas os efluentes de indústrias de celulose e papel, mas também estão presentes nos resíduos e nos produtos de vários seguimentos industriais que utilizam fenóis em seus processos de produção. Fenóis e seus derivados são utilizados na produção de resinas, plásticos, fármacos, corantes, desinfetantes, inseticidas, herbicidas e explosivos. A indústria de papel e celulose é, no entanto, uma das que mais contribui para a contaminação do meio ambiente por compostos organoclorados.

Além da obtenção indesejável de fenóis clorados por meio de resíduos dos processos de obtenção e branqueamento da celulose, esses compostos também podem ser formados a partir da reação do fenol com o cloro em estações de tratamento convencional de água potável.^[15]

O efeito da presença desses compostos recalcitrantes em corpos d' água pode ser avaliado através de organismos aquáticos que comumente sofrem anomalias, depressão imunológica e reprodutiva. O organismo humano também pode sofrer as conseqüências da poluição causada por fenóis e fenóis clorados. Relatórios apresentados pelo Greenpeace,^[17] informam casos de câncer de tireóide como também ocorrência de distúrbios neurocomportamentais, danos hepáticos e renais, infertilidade e depressão imunológica. Já um estudo relatado pelo Greenpeace envolvendo os peixes de um rio que recebe o efluente supostamente tratado de uma determinada indústria de papel e celulose apontou que os peixes locais apresentaram mutações e até tumores em tecidos ósseos. Foram observadas anomalias nas nadadeiras e mandíbulas, deformações da coluna vertebral e atrofia da pupila.

Os fenóis e fenóis clorados são, portanto grandes poluidores dos sistemas aquáticos e podem trazer sérios problemas para fauna e flora. Por isso, uma vez que os resíduos das indústrias de papel e celulose apresentam elevadas concentrações de fenóis, se faz necessário a aplicação de um tratamento eficaz que reduza a toxicidade do efluente e garanta os níveis aceitáveis de descarte determinados.

De acordo com a resolução CONAMA n° 430, publicada em 13 de maio de 2011, o padrão de lançamento de fenóis totais em efluentes industriais é de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$.^[3]

3.2. Tratamento de resíduos

De modo geral, existem muitas técnicas disponíveis para o tratamento de resíduos. As técnicas comumente empregadas são processos físicos e biológicos.

Os processos físicos, apesar de recuperar efluentes tornando-os aptos para o descarte, não eliminam substâncias poluentes. Na verdade, ocorre apenas uma transferência de fase dos poluentes e assim o risco de contaminação ambiental continua existindo, uma vez que os poluentes são apenas concentrados em um volume menor. ^[2]

A eliminação dos poluentes pode ser obtida através de processos biológicos e químicos de remediação de efluentes. Embora apresentem alguns inconvenientes, os métodos biológicos costumam ser os mais comuns no tratamento de efluentes industriais. Eles são capazes de tratar grandes volumes de efluente com um custo relativamente baixo. Os compostos orgânicos biodegradáveis são degradados e transformados em CO_2 e H_2O ou CH_4 e CO_2 dependendo do tipo do processo biológico, que pode ser aeróbico, anaeróbico ou enzimático. ^[2]

Contudo, sistemas de tratamento biológico requerem uma grande área territorial para sua implementação e constante controle da população de microorganismos através do monitoramento da temperatura, pH e nutrientes. Outro fator negativo é o longo tempo requerido para que os efluentes atinjam os padrões exigidos. ^[2] Além disso, para o tratamento de efluentes contendo compostos fenólicos a aplicação dessa técnica se torna inconveniente devido à sua característica tóxica aos microorganismos e recalcitrância frente à biodegradação. ^[1]

Dentre os processos químicos, os processos avançados de oxidativos (PAOs) são os mais promissores para a degradação de compostos orgânicos de difícil degradação. ^[2] Os PAOs são processos baseados na formação do radical hidroxila (HO^\bullet), que é considerado como espécie ativa responsável pela decomposição dos poluentes. Devido à alta capacidade oxidativa desse radical (HO^\bullet) ($E = 2,73 \text{ eV vs EPH}$), ele é capaz de oxidar uma grande classe de compostos de difícil degradação. Por isso, POAs podem ser utilizados como um tratamento prévio para o processo biológico de degradação que muitas vezes, aplicado de forma isolada, é ineficiente para degradação de compostos recalcitrantes. ^[18]

Os radicais podem atacar a molécula orgânica agindo pela abstração de um átomo de hidrogênio, adição eletrofílica ou transferência eletrônica. Assim são formados radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem resultar em espécies inócuas como dióxido de carbono e água. ^[1]

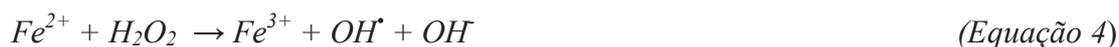
Os radicais hidroxila podem ser obtidos por vários meios que por sua vez definem o tipo do processo. Dentre essas técnicas podem ser citados os PAOs baseados em peróxido de

hidrogênio ($H_2O_2 + UV$, Fenton, foto-Fenton, e like-Fenton), processos baseados no uso de ozônio (O_3 , $O_3 + UV$, e $O_3 + catalisador$), fotólise e fotocatalise. ^[1]

Dentre os PAOs, a reação de Fenton é um processo de grande potencialidade para o tratamento de efluentes recalcitrantes.

3.3. Reação Fenton

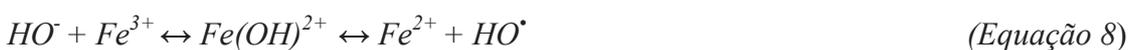
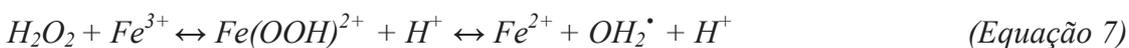
O processo Fenton tem sido amplamente empregado no tratamento de efluentes industriais contendo compostos de difícil degradabilidade, sendo um dos mais ativos para a oxidação de compostos orgânicos em água. A atividade catalítica desse sistema homogêneo clássico está associada à presença do radical hidroxila, gerado a partir da reação entre o Fe^{2+} e o peróxido de hidrogênio.



A reação 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.

^[1] As principais etapas do mecanismo de reação utilizando o reagente Fenton estão apresentadas nas Equações 5 a 15.

Reações iniciais



Reações de propagação



Reações de terminação



Na ausência de substrato de degradação, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon ferroso (Fe^{2+}), como mostra a Equação 12. Os íons férricos (Fe^{3+}) formados podem decompor o H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 , cujos passos são dependentes do pH (Equações 6 e 7) formando também íons ferrosos e radicais.

O excesso de H_2O_2 pode tornar esse reagente um sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HOO^{\bullet}) (Equação 9), que apresenta menor potencial de redução ($E = 1,14 \text{ eV vs EPH}$) que o OH^{\bullet} . Nesse caso, a concentração de Fe^{2+} no meio reacional se torna baixa em relação à de Fe^{3+} , uma vez que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 é mais lenta que a decomposição do H_2O_2 na presença de Fe^{2+} .^[4]

3.4. Foto-Fenton

A eficiência do processo Fenton pode ser significativamente melhorada se for assistido por radiação ultravioleta ou visível, sendo o processo então, chamado de foto-Fenton. Esse aumento da eficiência é atribuído à geração de quantidades adicionais de radicais hidroxila, por fotorredução de íons férricos formados durante a reação Fenton.^[1]

A luz reduz o Fe^{3+} a Fe^{2+} , aumentando a decomposição de H_2O_2 e a produção de radicais OH^{\bullet} , e fotoliza compostos complexados, através de uma transferência de carga, chamada metal-ligante. Os íons de ferro encontram-se no meio reacional complexados com água ou compostos orgânicos. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas e quando os aquocomplexos de Fe^{3+} são irradiados ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, que resulta na redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e oxidação do ligante, formando o radical hidroxila.^[4]



Na presença de peróxido de hidrogênio o Fe^{2+} gerado durante a irradiação reage com este dando continuidade à reação Fenton. Dessa maneira, na reação catalítica, é estabelecido um ciclo em que o Fe^{2+} é regenerado.

O Fe^{3+} também pode ser utilizado, apesar de sua reação ser mais lenta, ^[4] seu uso se torna mais conveniente devido a estabilidade de seu estado de oxidação, abundância e ao custo agregado. Na decomposição do H_2O_2 por Fe^{3+} é gerado Fe^{2+} formando o radical hidropoxila (HOO^{\bullet}) (Equação 17). O íon Fe^{3+} também pode ser reduzido por esse radical a Fe^{2+} , aumentando ainda mais a produção de radical hidroxila (Equação 18). ^[19, 20]



Esses processos estão representados no esquema simplificado proposto na Figura 3.

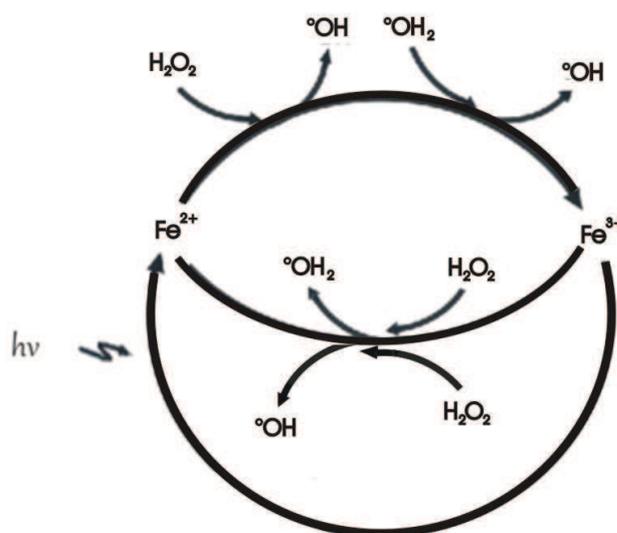


Figura 3. Esquema representativo do processo foto-Fenton

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.

Além dessas reações discutidas, muitas reações fotoquímicas podem ocorrer no sistema foto-Fenton dependendo do espectro de emissão da fonte de irradiação e da absorvância das espécies presentes. Simultaneamente ao processo foto-Fenton pode ocorrer a fotólise do H_2O_2 gerando dois radicais hidroxila (*Equação 19*). No entanto essa reação possui um papel irrelevante no processo foto-Fenton devido a sua baixa absorvância ($18,7 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm), principalmente considerando a absorção de luz pelo ferro e compostos orgânicos. ^[4]



Um fator determinante da reação é o pH do meio, uma vez que o processo é catalisado por íons Fe^{3+}/Fe^{2+} que são hidrolisados formando hidróxidos solúveis, afetando consequentemente a velocidade da reação de degradação. Na verdade o processo possui uma estreita faixa operacional entre pH 2,5 e 3. Isso porque em valores de pH acima de 3 ocorre a precipitação de Fe(III), diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e como consequência na produção de HO^\bullet . E em valores de pH abaixo de 2,5 as espécies de ferro permanecem solúveis. Porém a velocidade da reação de degradação também diminui, nesse caso em função da elevada concentração de H^+ , que podem seqüestrar radicais hidroxila, conforme mostra a Equação 20. ^[4]



Esta estreita faixa de pH de máxima eficiência do processo é um grande limitador do processo. É necessário o ajuste de pH para obtenção da máxima eficiência, além da necessidade de neutralização após o tratamento antes do descarte em corpos d' água.

Embora o processo apresente alguns inconvenientes é um dos PAOs de maior interesse. A preferência por esse PAO está relacionada à elevada eficiência para degradar diversas classes de compostos orgânicos. O processo apresenta simplicidade operacional com mínimo de resíduo possível, não necessita de equipamentos especiais que encarecem o processo e as condições operacionais são brandas (temperatura ambiente e pressão atmosférica).

Entretanto a homogeneidade do processo implica no uso de 50 – 80 mgL⁻¹ de íons ferro em solução. Este valor está bem acima da concentração permitida pela União Européia que é de 2 mgL⁻¹ [21] de íons ferro em águas tratadas para descarte no ambiente. No Brasil esse limite imposto pela legislação é de 15 mgL⁻¹ de íons ferro. [3] Logo, a presença do ferro no sistema homogêneo discutido seria um novo poluente para o efluente tratado, gerando a necessidade de um novo processo de tratamento para a suspensão de óxidos férricos.

Por isso, a fim de contornar este problema, muitos trabalhos têm buscado desenvolver catalisadores sólidos para o processo Fenton imobilizando ferro (III) em diferentes suportes, como por exemplo, zeólitas, argilas e sílicas. A reação ocorre então em um sistema heterogêneo conhecido como like-Fenton. [21, 22, 23]

3.5. Like-Fenton

Os resultados obtidos nos estudos de degradação utilizando o ferro (III) de forma imobilizada tem se destacado devido à eficiência na eliminação de poluentes e ao baixo grau de lixiviação de ferro para a solução. [24, 25] Além de evitar a precipitação de óxidos férricos em solução, os catalisadores do processo like-Fenton podem ser recuperados do meio reacional facilmente, permitindo assim sua reutilização.

Ao contrário do Fenton homogêneo, onde os reagentes se encontram em apenas uma fase, o heterogêneo envolve duas fases, a líquida e a sólida. Por isso, a velocidade da atividade catalítica do processo Fenton clássico é mais acentuada. [19]

No processo homogêneo a degradação dos substratos orgânicos depende apenas da interação química entre o substrato e o reagente Fenton. Enquanto o processo like-Fenton possui dois passos físicos adicionais: a adsorção e a dessorção.

O processo inicial referente à adsorção dos reagentes na superfície do catalisador é conhecido como período de indução. Esse período está relacionado ao tempo necessário para a ativação das espécies de ferro. Por isso, após esse período ocorre um aumento brusco na taxa da reação de degradação do substrato. [26]

O mecanismo sugerido para o processo estabelece inicialmente a adsorção de moléculas de H₂O₂ nos sítios ativos da superfície (=Fe²⁺ e =Fe³⁺) do catalisador resultando rapidamente na formação de radical hidroxila que por sua vez ataca as moléculas orgânicas presentes no meio reacional. O ferro oxidado na superfície do sólido (=Fe³⁺) também pode

reagir com peróxido de hidrogênio formando o radical hidroperoxil ($HOO\bullet$) ou ser fotoreduzido regenerando a superfície do catalisador. ^[20] Os processos desse mecanismo estão representados nas equações dispostas a seguir.



Dependendo da taxa de lixiviação do material suportado, tanto o processo heterogêneo como o homogêneo podem contribuir para a reação de degradação ocorrer. Mas essa é uma característica indesejável, já que a lixiviação do metal ativo resulta na eliminação dos sítios ativos na superfície do catalisador e na conseqüente anulação progressiva de sua atividade.

Analogamente ao processo Fenton homogêneo no qual é necessário o controle de pH entre 2 e 3, o processo like-Fenton com catalisador imobilizado permite uma faixa de trabalho mais ampla. Evitando muitas vezes a necessidade de um tratamento posterior de neutralização do efluente tratado e remoção do lodo formado no processo homogêneo.

O processo heterogêneo ainda permite a fácil recuperação do catalisador do meio reacional e sua reutilização no tratamento de um novo efluente. Conforme estudos de reutilização realizados, evidencia-se uma vida útil de quatro a cinco ciclos para catalisadores suportados em argila. Sendo considerado aceitável uma vida útil de três a quatro ciclos. ^[27,32]

Apesar das vantagens apresentadas, o grande desafio do processo like-Fenton ainda é o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo, estáveis, ativos e eficientes na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes. Dentre as características requeridas para um bom catalisador, a taxa de lixiviação do material ativo é a principal dificuldade e tem sido o aspecto mais investigado. ^[1]

Diferentes materiais, orgânicos e inorgânicos, foram estudados como suporte na imobilização de espécies de ferro. Dentre vários materiais, as argilas têm sido mais atrativas como substrato para imobilização de ferro. Uma vez que, de acordo com mecanismo da reação like-Fenton a dispersão do metal ativo na superfície do catalisador assim como sua área superficial afetam fortemente a eficiência do catalisador. Materiais mistos de argila e

ferro se destacam devido a sua elevada estabilidade em ampla faixa de pH e baixa lixiviação do metal hóspede.^[27, 28, 29, 30, 31]

O emprego desses materiais na forma de suspensão é frequentemente encontrado na literatura. Entretanto a presença desse material nesta forma no meio reacional, além de requerer um processo final de filtração do efluente tratado, acaba provocando a diminuição da eficiência do processo. Estudos realizados variando a massa do catalisador mostram que o material suspenso prejudica a eficiência do processo porque impede a penetração completa da radiação no meio reacional.^[27, 32] Embora estudos apontem a necessidade de trabalhar com o catalisador suportado, as pesquisas desenvolvidas em relação aos catalisadores ainda não procuram imobilizar o material preparado a partir de argila, demonstrando maior interesse em desenvolver catalisadores estáveis.

3.6. Argilas

As argilas fazem parte de quase todos os tipos de solo, e são conhecidas e utilizadas pelo ser humano há milhares de anos. Existem evidências que há dez mil anos atrás o homem já produzia utensílios domésticos e adornos a partir de barro. Atualmente as argilas possuem aplicações mais variadas, como em produtos de beleza e tratamentos fitoterápicos, além da fabricação dos clássicos produtos cerâmicos graças à resistência mecânica adquirida após a queima.^[33, 34] Devido a sua elevada área superficial, abundância e baixo custo as argilas têm sido empregadas como catalisador em reação tipo-Fenton, introduzindo em sua estrutura ferro e outros metais.^[31]

Existem várias classes de argilas. As argilas bentonitas são argilas do grupo das esmectitas. Sua estrutura é constituída pelo empilhamento de folhas de aluminossilicatos. As lamelas são formadas por monocamadas tetraédricas e monocamadas octaédricas de silício e alumínio respectivamente, unidas por átomos de oxigênio. No caso das argilas esmectitas cada lamela é formada por um sanduíche de duas monocamadas tetraédricas e uma octaédrica, denominada como 2:1, sendo possível ocorrer substituições isomórficas de silício por ferro e alumínio nas posições tetraédricas, já nas posições octaédricas pode ocorrer substituições do alumínio por ferro e magnésio.^[35]

Essas monocamadas são estáveis por estarem covalentemente ligadas. Já o empilhamento dessas lamelas é mantido por metais alcalinos livres, e água na região

interlamelar, que balanceiam o desequilíbrio de cargas causadas pelas substituições isomórficas. A Figura 4 mostra a estrutura lamelar descrita.

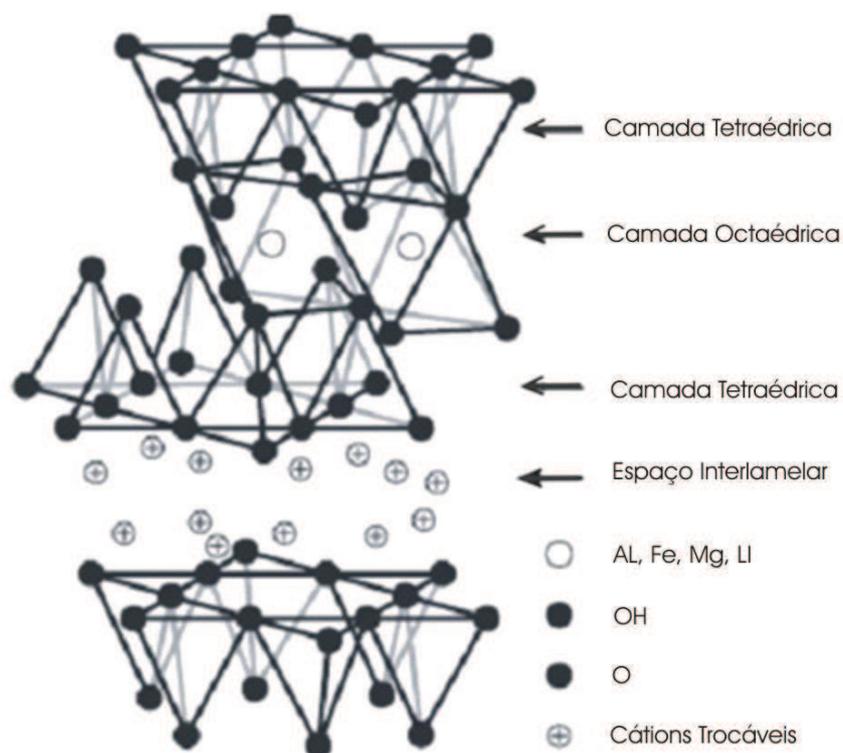


Figura 4. Representação da estrutura da argila bentonita (2:1).

A argila bentonita sódica é assim chamada por se tratar de uma argila monocatiônica, sendo sódio (Na^+) a maior parte de seus cátions trocáveis. Ao contrário das bentonitas cálcicas e policatiônicas as bentonitas sódicas apresentam maior facilidade para a intercalação de espécies hóspedes por troca iônica. Isso porque o Na^+ permite que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando a distância entre as camadas e, conseqüentemente, separando as lamelas de argila umas das outras. ^[36]

3.7. Mecanismo de degradação do fenol

Um dos maiores questionamentos com relação à degradação de poluentes está relacionado às espécies formadas. Por isso muitos estudos vêm apresentando uma proposta para o mecanismo da degradação do fenol baseados na análise das espécies formadas ao longo da reação.

De acordo com os mecanismos propostos na literatura, a degradação desse composto gera vários produtos de transformação aromáticos que são por sua vez degradados a ácidos orgânicos e posteriormente à dióxido de carbono e água. Os produtos de transformação são comumente a benzoquinona, hidroquinona e catecol.

Esses intermediários podem ser observados nas Equações do modelo de Devlin e Harris ^[37] disposto na Figura 5.

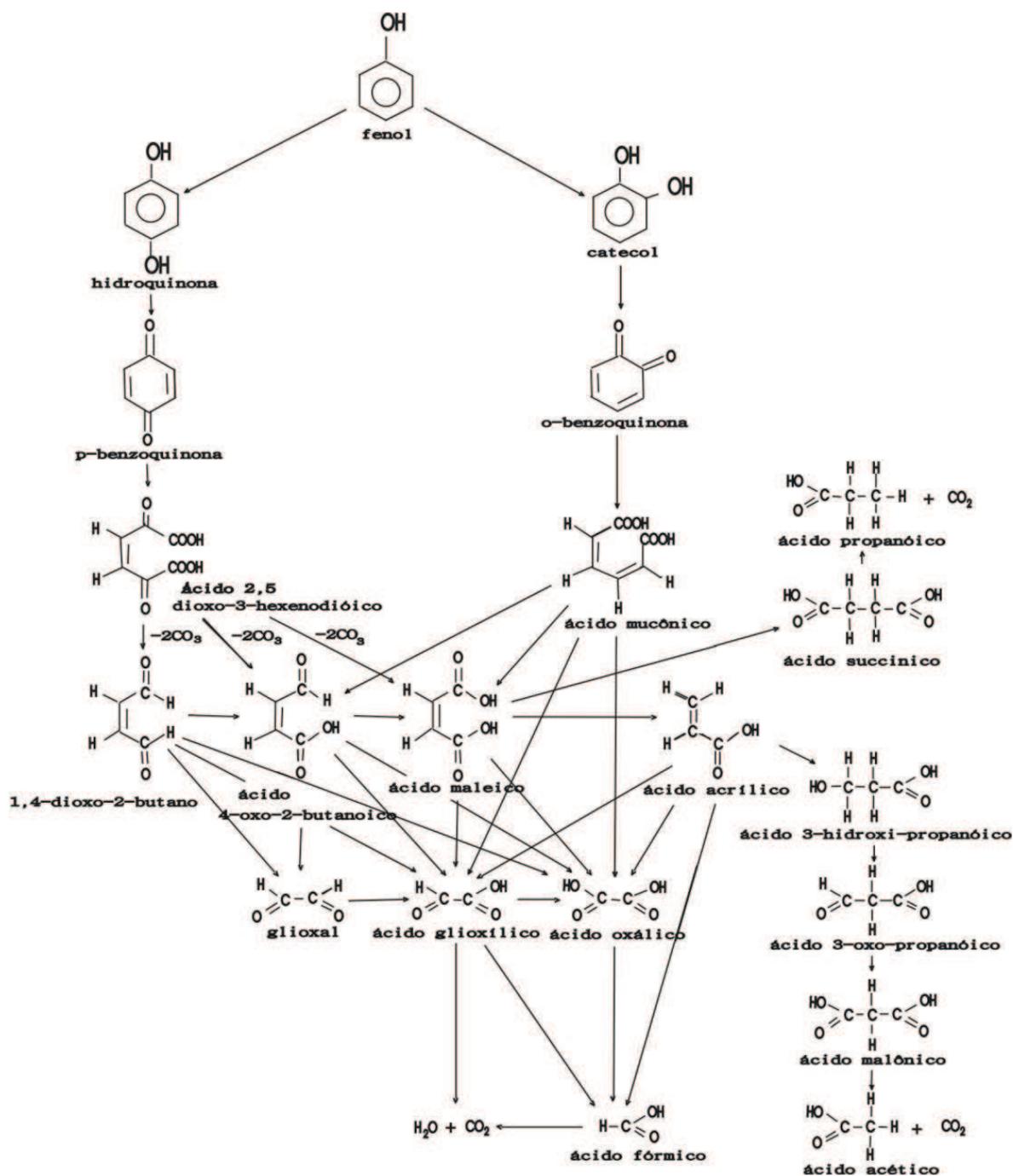
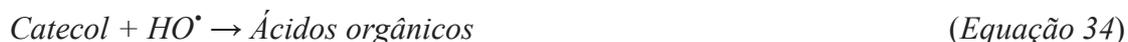
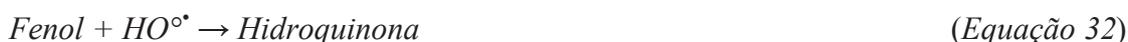


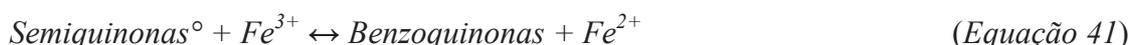
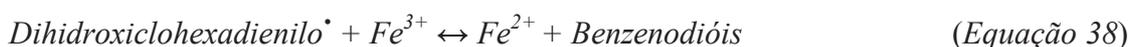
Figura 5. Representação do modelo da degradação do fenol de Devlin e Harris.

A seguir estão dispostas as reações envolvidas no modelo Alnaizy e Akgerman ^[38] para a degradação do fenol. Tanto este modelo quanto o modelo apresentado por Devlin e Harris, mostram a formação desses produtos de transformação na primeira reação de oxidação. Apesar das propostas articularem entre si, Devlin e Harris não consideram a formação de resorcinol.

Reações do modelo de Alnaizy e Akgerman



Segundo Kang, e colaboradores, ^[39] os intermediários formados participam do ciclo redox do ferro, contribuindo para a redução do Fe^{3+} conforme as equações dispostas a seguir.



4. METODOLOGIA

4.1. Preparação do catalisador

4.1.1. Preparação do material misto de argila e Fe (III)

O material de partida foi preparado a partir da reação do sal de cloreto de ferro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e da suspensão de argila sódica importada (Argila SI), de acordo com Villalba e colaboradores. ^[40] A Argila SI foi gentilmente cedida por um grupo de pesquisa da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, Paraíba.

Inicialmente foi preparada uma suspensão de argila sódica importada 2% (m/v) através da dispersão de 4g de argila em 200 mL de água. Essa mistura foi mantida sob agitação durante 24 h. Após esse tempo de agitação adicionou-se a suspensão de argila 5,41 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obtendo-se uma concentração de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de ferro (III) na suspensão. A mistura resultante foi agitada por mais 4 h a temperatura ambiente e mantida em estufa por 48 h a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a remoção da estufa a suspensão obtida foi lavado sucessivamente até estabilização do pH em 3,7 e designado como material misto de argila e ferro(III), MMAFe.

4.1.2. Imobilização do material obtido

O MMAFe foi imobilizado em lâminas de vidro de dimensões $25,4 \times 76,2 \times 1 \text{ mm}$ para microscopia conforme o processo descrito a seguir, que é resultado de vários experimentos realizados no início do trabalho. O procedimento envolveu inicialmente a deposição mecânica do material com o auxílio de um conta gotas sobre as lâminas previamente lixadas e lavadas. A massa do material depositado era monitorada através da contagem das gotas. As lâminas com o material depositado foram submetidas à secagem durante 30 min a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a secagem, a massa do material depositado sobre a lâmina foi mensurada em balança analítica, obtendo-se uma média de $0,04 \pm 0,012 \text{ g}$.

A terceira etapa consistiu na calcinação do material obtido, que foi realizada em duas diferentes temperaturas, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ e $750 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 30 min. Assim os materiais resultantes foram designados MMAFe550 e MMAFe750, respectivamente.

4.2. Caracterização do catalisador

Os materiais preparados (MMAFe550 e MMAFe750) foram caracterizados por espectroscopia de absorção atômica, difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

As amostras foram preparadas a partir da remoção do material da lâmina de vidro com auxílio de uma espátula plástica obtendo-se assim o pó dos materiais. Assim todas as técnicas de caracterização com exceção da microscopia eletrônica de varredura foram realizadas utilizando o pó dos materiais.

4.2.1. Espectroscopia de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica em chama é provavelmente a técnica mais utilizada para a determinação de metais. Através da digestão da amostra é possível empregar a técnica para quantificar metais em diversas matrizes. Por isso, a concentração das espécies de ferro na argila e nos catalisadores preparados foi determinada por espectroscopia de absorção atômica, Spectra AA-220 Varian. O equipamento era equipado com lâmpada de cátodo oco de 5 mA e lâmpada de deutério para correção de fundo, com 0,2 nm de largura de fenda. As medidas foram realizadas no Laboratório do Grupo de Análise de Traços e Instrumentação - Labgat da Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO.

A análise foi iniciada com a abertura das amostras por digestão em ácido nítrico e fluorídrico concentrado à quente. A temperatura das soluções de digestão era mantida a 60 °C em banho de areia. A digestão foi realizada com a adição de tempos em tempos 1000 µL de ácido nítrico e 200 µL de ácido fluorídrico. A solução resultante foi filtrada e diluída com ácido clorídrico 0,1 molL⁻¹ e o pH corrigido para 3.

4.2.2. Difração de raios X

Para analisar e comparar o espaçamento basal dos materiais preparados com a argila sódica importada foi utilizada a técnica de difração de raios X.

A difração de raios X é a técnica mais utilizada para caracterizar argilas modificadas. Através da comparação da medida dos espaçamentos basais da argila a técnica permite avaliar

a obtenção de uma argila modificada. O ângulo de difração e os valores de espaçamento basal são relacionados através da Lei de Bragg, expressa na Equação 42. Onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação de raios X, d o espaçamento entre os planos de rede difracional e θ o ângulo de difração.

$$d(001) = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (\text{Equação 42})$$

Os difratogramas de raios X, em modo varredura, foram obtidos em um equipamento Ultima IV da Rigaku, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com varredura de $0,1^\circ\text{s}^{-1}$ em 2θ , e rotação de 5 rpm. As medidas foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários – Clabmu da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG.

4.2.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada para obtenção de uma análise completa da estrutura vibracional dos materiais preparados (MMAFe550 e MMAFe750). Uma vez que alguns modos vibracionais não podem ser vistos por espectroscopia na região do infravermelho. As duas técnicas se completam.

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um equipamento Bruker Senterra do Complexo de Laboratórios Multiusuários – Clabmu da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG. As varreduras foram realizadas de 40 a 2500 cm^{-1} utilizando laser de infravermelho e linha de 185mm operando com 20 mW de potencia.

4.2.4. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada para verificação dos modos vibracionais característicos do material. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro Prestige-21 da Shimadzu FT-IR do Complexo de Laboratórios Multiusuários – Clabmu da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG.

As amostras foram prensadas na forma de pastilha com brometo de potássio (KBr) como dispersante e analisadas na região do comprimento de onda entre 400 e 4.000 cm^{-1} . As

pastilhas foram preparadas homogeneizando 10 partes de KBr e 1 parte de amostra. Para cada amostra foram obtidas 64 varreduras.

4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização morfológica dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. Esta é uma técnica versátil para a observação das características morfológica de materiais sólidos.

As amostras foram observadas na forma de pó metalizado com uma fina camada de ouro e fixadas em porta-amostra metálico utilizando fita condutora de carbono. As imagens de microscopia foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu modelo SSX-550, do Complexo de Laboratórios Multiusuários – Clabmu da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG.

4.3. Planejamento fatorial

A resposta de degradação é influenciada pelas condições do meio reacional. Assim para o desenvolvimento da reação de degradação do fenol via processo like-Fenton é de grande importância a otimização das variáveis envolvidas, como o pH, a concentração de peróxido de hidrogênio e o catalisador.

Desta maneira os efeitos dessas três variáveis na resposta de degradação foram estudados simultaneamente em dois níveis utilizando planejamento fatorial 2^3 . Esse planejamento objetiva estudar de forma eficiente e econômica o efeito de vários fatores sobre a variável de resposta de interesse. A Tabela 1 mostra os níveis inferiores e superiores, respectivamente de cada um dos fatores.

Tabela 1. Parâmetros avaliados através do planejamento fatorial 2^3 .

Variável	Nível (-)	Nível (+)
Ph	5	7
H ₂ O ₂	70 mgL ⁻¹	140 mgL ⁻¹
Catalisador	MMAFe550	MMAFe750

Como o planejamento envolve o catalisador uma variável qualitativa, o planejamento foi realizado em duplicata sem ponto médio. Assim o *test-t* é o mais adequado para a análise da significância estatística dos efeitos do planejamento fatorial.

Os efeitos dos fatores foram calculados pela Equação 43, onde (\bar{R}^+) e (\bar{R}^-) representam as médias dos níveis (+) e (-), respectivamente dos valores envolvidos.

$$E_f = (\bar{R}^+) - (\bar{R}^-) \quad (\text{Equação 43})$$

O planejamento foi realizado em duplicata com a finalidade de estimar o erro experimental e assim avaliar a significância dos efeitos dos fatores sobre a porcentagem de degradação do fenol. Os foram testados para a significância estatística no nível de 95% pelo cálculo do erro padrão.

4.4. Estudo de degradação

A reação de degradação de 250 mL da solução de fenol na concentração de 30 mgL⁻¹ foi desenvolvida e monitorada em um reator fotoquímico descontínuo com capacidade de 500 mL, o reator fotoquímico era acoplado a um banho termostatizado (Nova Ética) que mantinha a temperatura a 25°C e agitador mecânico ajustado para 200 rpm. A irradiação foi obtida através de uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W, sem vidro protetor), revestida por um bulbo protetor de vidro, impedindo a passagem de radiação ultravioleta e permitindo a imersão da lâmpada na solução de trabalho. A lâmpada era posicionada verticalmente no centro do reator. O aparato instrumental contava também com uma seringa externa para coleta de amostras. A coleta era realizada em intervalos de tempo de 30 min, para posterior análise dos reagentes envolvidos. A Figura 6 ilustra o aparato instrumental utilizado.

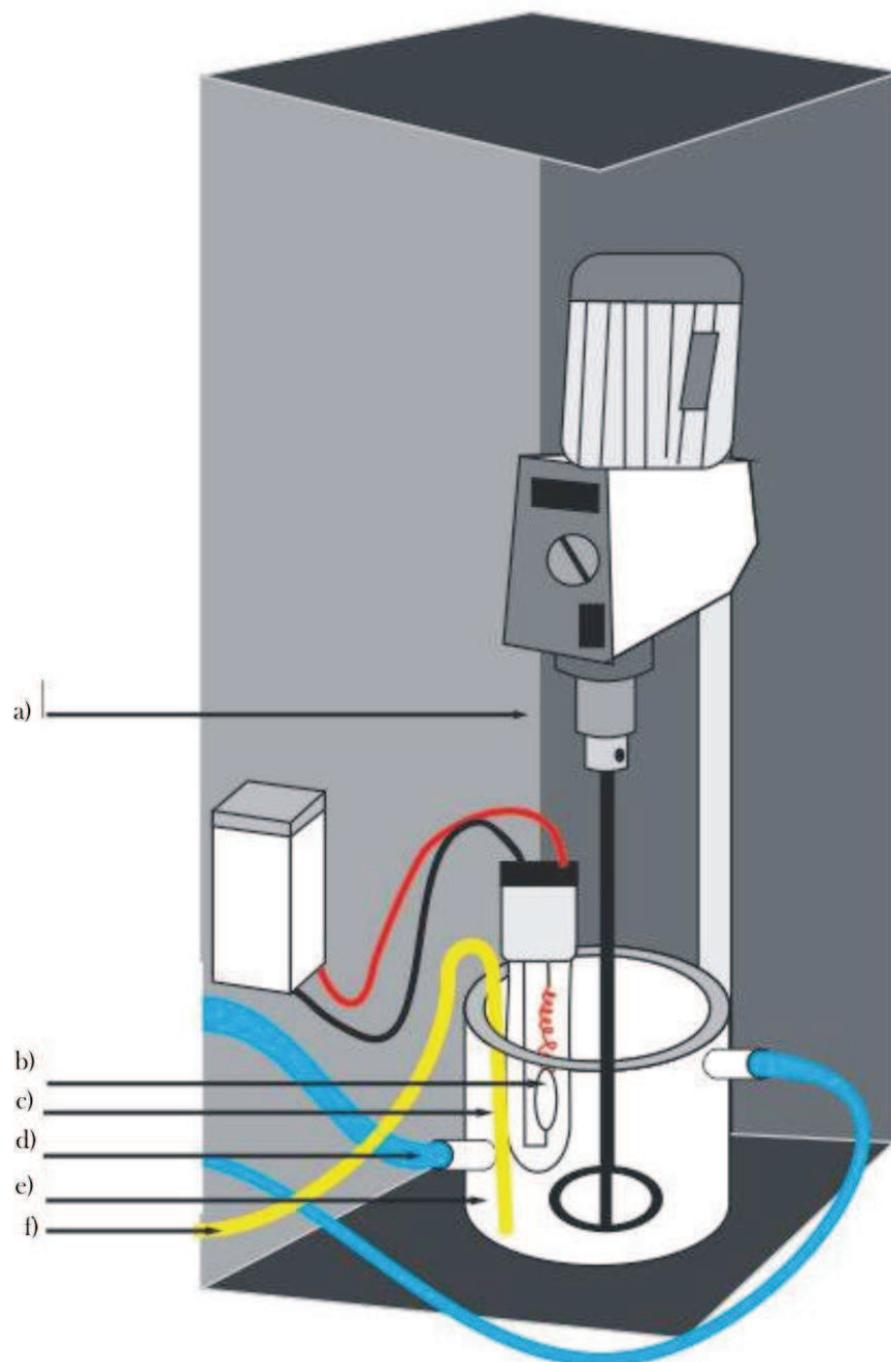


Figura 6. Reator fotoquímico: 1) Agitador; 2) Lâmpada; 3) Bulbo protetor; 4) Mangueira do banho termostatizado; 5) Reator descontinuo; 6) Coletor de amostra.

A solução de degradação era adicionada ao reator com o pH inicial da solução de degradação ajustado através do emprego de soluções de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl). Conforme as condições estipuladas pelo planejamento

fatorial 2³ eram fornecidos ao sistema o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), o catalisador e acertado o pH.

4.5. Estudo de reutilização do material

O estudo de reutilização do material foi desenvolvido avaliando-se o desempenho do material proposto como catalisador em sucessivos ensaios de degradação. O catalisador utilizado em um ensaio de degradação era lavado com água destilada, seco em estufa (70 °C) e novamente utilizado em outro ensaio nas mesmas condições de pH, concentração de peróxido de hidrogênio, volume e concentração da solução de degradação.

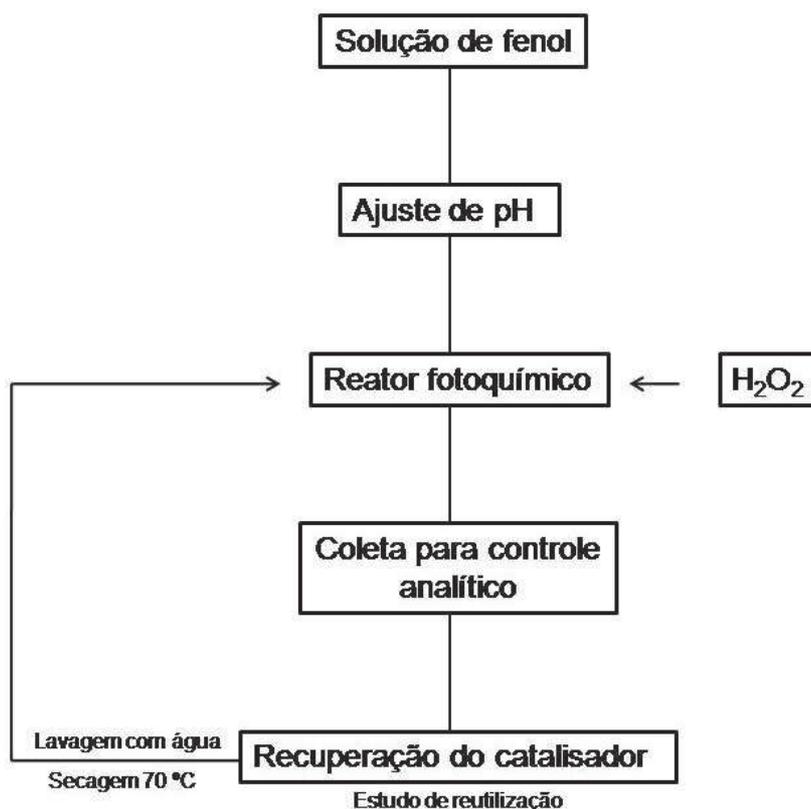


Figura 7. Fluxograma do estudo de degradação

4.6. Estudo Cinético

A ordem de reação foi verificada através da construção de um gráfico do logaritmo natural da fração molar do fenol versus tempo. Desta maneira foi verificada a constante de velocidade para cada estudo de degradação realizado.

4.7. Monitoramento analítico

A avaliação da concentração do ferro na fase líquida foi desenvolvida por espectrometria de absorção atômica em chama. As demais análises espectroscópicas e quantitativas foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis, Varian 3.000, utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, seguindo as metodologias descritas a seguir para cada analíto em questão.

4.7.1. Fenol

O monitoramento da concentração de fenol seguiu o método colorimétrico utilizando o reagente Folin & Cicateu, conforme a NBR 10740/89 certificada pelas normas de avaliação ambiental da ABNT, Associação Brasileira de Normas. ^[41] O reagente Folin & Cicateu consiste na mistura dos ácidos fosfomolibídico e fosforotungúístico que em presença de agentes redutores, como compostos fenólicos, se reduzem formando molibidênio e tungstênio azul, que absorve fortemente no comprimento de onda de 700 nm. ^[42] Essa coloração permite a determinação das substâncias redutoras, que não necessariamente precisam ter natureza fenólica.

Dessa maneira, para determinar as concentrações das amostras foi construída uma curva analítica na faixa de concentração compreendida entre 5 e 30 mgL⁻¹.

4.7.2. Peróxido de hidrogênio

O acompanhamento do consumo de peróxido de hidrogênio no meio reacional seguiu o método do vanadato de amônia proposto por Oliveira et. al. ^[43] O método se baseia na reação entre o íon vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido (Equação 44).



A formação do cátion peroxovanádio leva a uma coloração vermelha que pode ser mensurada por meio de espectrometria UV-Vis em seu máximo de absorção, $\lambda = 446 \text{ nm}$.

Assim a concentração do peróxido de hidrogênio residual das amostras foi mensurada através de uma curva analítica construída na faixa de concentração entre 50 e 200 mgL^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do catalisador

O material misto de argila e ferro foi escolhido como catalisador devido à estabilidade da argila para suportar o ferro e sua eficiência catalítica em processos de foto-degradação reportada pela literatura. ^[44] Para obtenção da mistura argila e ferro foi adotado o procedimento de termohidrólise de acordo com Villalba e colaboradores. ^[40] A suspensão coloidal obtida nessa etapa foi denominada de material misto de argila e ferro, MMAFe (Figura 8.a).

Um material similar, obtido por outra rota de síntese, foi capaz de degradar uma solução de corantes através do processo like-Fenton. ^[45] Entretanto a presença do material na forma de pó no meio reacional, além de requerer um processo final de filtração do efluente tratado, acaba provocando a diminuição da eficiência do processo. A diminuição da atividade catalítica dos materiais mistos de argila causada pelo impedimento da penetração de radiação no meio reacional foi verificada recentemente por alguns autores ^[31, 46] através de estudos variando a massa de catalisador no meio reacional.

Por isso, a fim de obter um material mais promissor para o processo de degradação like-Fenton o MMAFe preparado (Figura 8.a) foi imobilizado em lâminas de vidro. Com intuito de obter a melhor imobilização da argila na superfície das lâminas foram realizados testes que demonstraram que o melhor processo foi o tratamento abrasivo da superfície das lâminas de vidro. O processo de deposição homogênea do MMAFe nas lâminas de vidro previamente lixadas foi realizado manualmente através de conta gotas.

Após o processo de deposição as lâminas preparadas foram secas a 70 °C resultando na fixação do MMAFe na lâmina. No entanto, o material obtido não apresentou estabilidade, desprendendo da lâmina ao ser inserida em água em um teste preliminar. Com isso, a massa depositada sobre a lâmina foi reduzida a fim de obter uma melhor fixação. Mas essa mudança não resultou no material esperado.

Dessa maneira, baseado na resistência mecânica de telhas, tijolos e utensílios domésticos de cerâmicas as lâminas contendo MMAFe foram submetidas à calcinação. A escolha da tempera de calcinação baseou-se na temperatura de queima desses materiais e da temperatura de fusão do vidro.

Uma vez que temperaturas de queima de argila inferiores à 950 ° C resultam em cerâmicas resistentes e de microestrutura porosa, as lâminas contendo o MMAFe foram calcinadas em várias temperaturas inferiores a 800 °C, evitando assim a fusão da lâmina de vidro ^[34].

A partir dos testes preliminares de degradação foram escolhidas duas temperaturas de calcinação: 550 °C e 750 °C que resultaram em dois materiais designados MMAFe550 (Figura 8.b) e MMAFe750 (Figura 8.c) respectivamente. O aquecimento proporcionou a maior fixação do MMAFe na lâmina e conferiu maior resistência. Certamente o processo de calcinação foi o de maior relevância para a imobilização do MMAFe na lâmina de vidro.

Nos testes preliminares de degradação foi observado que o material resultante da calcinação à 750 °C é mais resistente no meio reacional, apesar da aparência dos materiais serem similares. Sua resistência está associada à permanência do material depositado sobre a lâmina de vidro após sucessivos ensaios de degradação.

A massa do MMAFe depositada sobre a lâmina foi mensurada em balança analítica, obtendo-se uma média de $0,040 \pm 0,012$ g. A concentração do ferro nos materiais foi verificada por espectroscopia de absorção atômica em chama, obtendo-se o valor de $12,36 \pm 0,6$ % (m/m) para os materiais preparados (MMAFe550 e MMAFe750), sendo de 2,03 % o percentual de ferro na argila utilizada na preparação do catalisador.

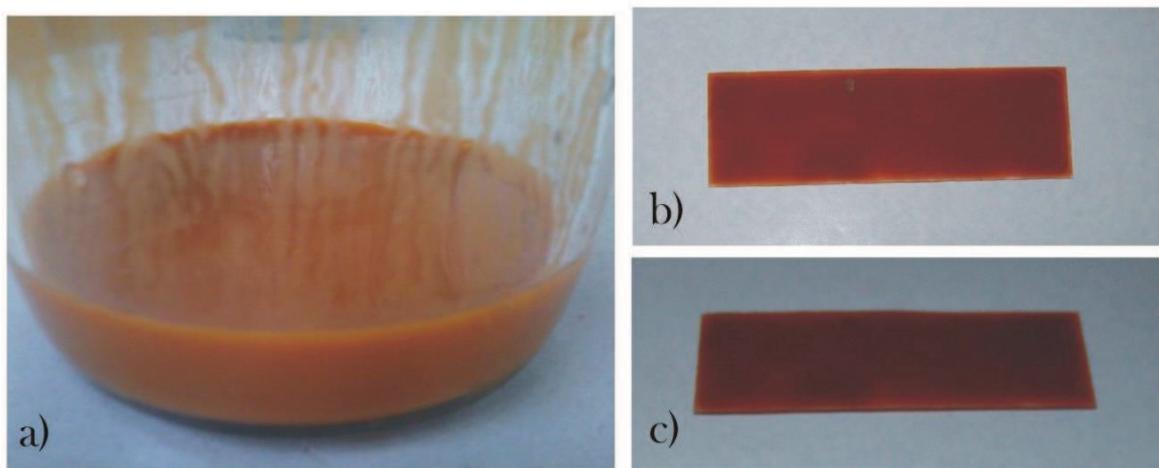


Figura 8. Fotos dos materiais: a) Suspensão coloidal argila e ferro; b) MMAFe550; c) MMAFe750.

5.1.1. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos materiais preparados e da argila sódica importada

estão apresentados na Figura 9.

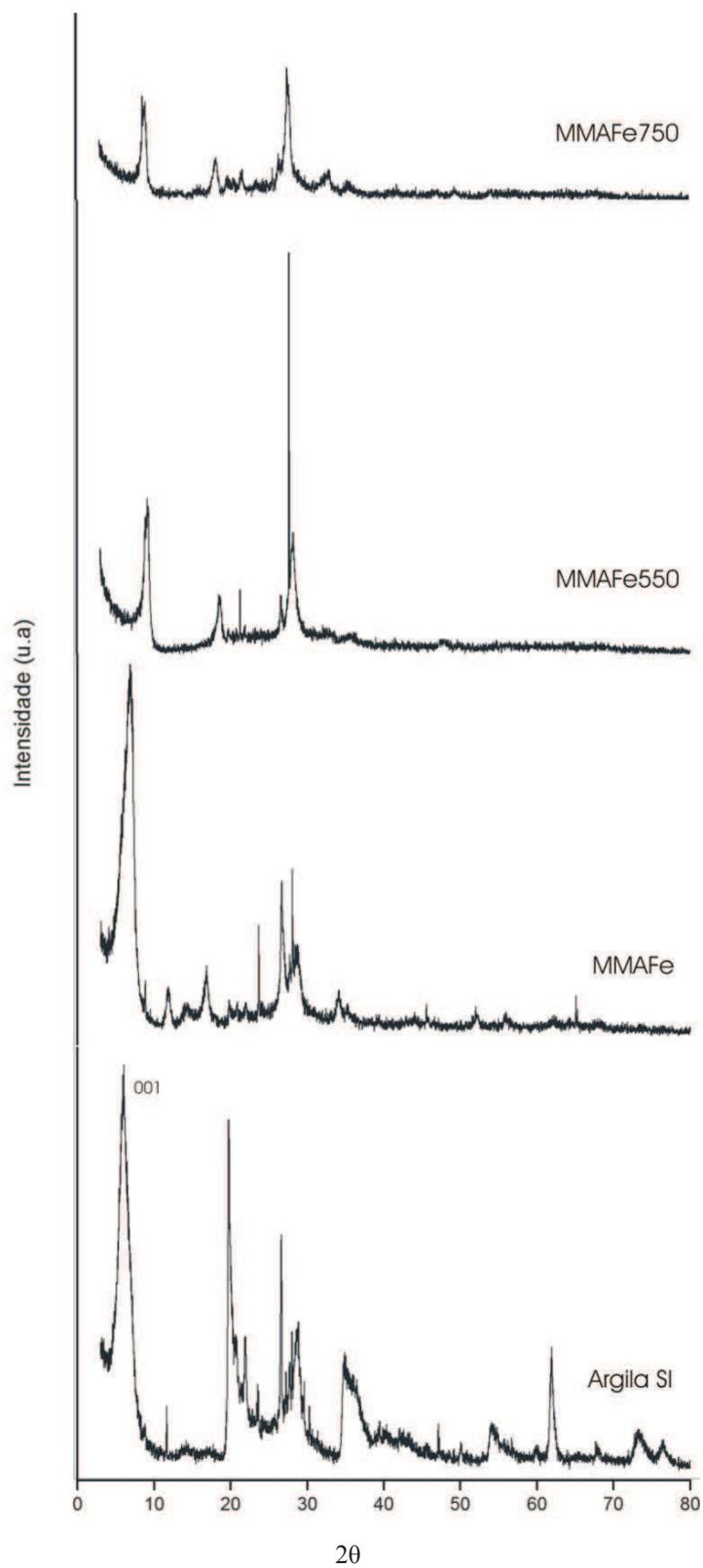


Figura 9. Difratoograma de raios-x dos materiais: argila sódica importada; MMAFe; MMAFe550 e MMAFe750.

No difratograma da argila sódica importada observa-se a presença do pico 001 referente ao plano cristalográfico principal em $2\theta = 6,2^\circ$ que indica a predominância de esmectita na argila. [47]

Nos difratogramas referentes ao MMAFe, MMAFe550 e MMAFe750 ocorre um deslocamento desse pico. O pico é deslocado para maiores valores de 2θ indicando uma diminuição do espaço interlamelar da argila nos materiais preparados. A Tabela 2 apresenta os valores do espaçamento basal, calculados através da Lei de Bragg.

Tabela 2. Variação do espaço basal

Amostras	$d(001)$	$\Delta_{d(001)}$
Argila Sódica Importada	7,12 Å	-
MMAFe	6,40 Å	0,72 Å
MMAFe550	4,87 Å	2,25 Å
MMAFe750	5,02 Å	2,10 Å

Como pode ser verificado na Tabela 2 assim como os materiais calcinados, o MMAFe também apresentou redução do espaçamento basal, sendo a menor variação observada. Esse fato pode estar relacionado a obtenção de uma baixa taxa de intercalação do óxido entre as lamelas da argila. O que sugere que as fases referentes ao ferro estão estruturadas na superfície da argila.

Já a redução do espaço basal dos materiais calcinados pode ser atribuída ao tratamento térmico utilizado. Ao submeter o MMAFe ao tratamento térmico a distancia do espaço basal se reduz consideravelmente. Uma vez que a calcinação provoca a eliminação de água de hidratação dos cátions interlamelares, causando o colapso da estrutura lamelar. A calcinação também promove comumente a formação da fase hematita (Fe_2O_3), no entanto é dificilmente identificada através da difração de raios X quando incorporada na argila. [48]

Dessa maneira foi recorrida à espectroscopia Raman para identificar os óxidos formados.

5.1.2. Espectroscopia Raman

Através da espectroscopia Raman foi possível verificar a presença de bandas referentes às espécies de ferro nos materiais preparados. Os espectros Raman obtidos para o MMAFe, MMAFe550 e MMAFe750 estão dispostos na Figura 10.

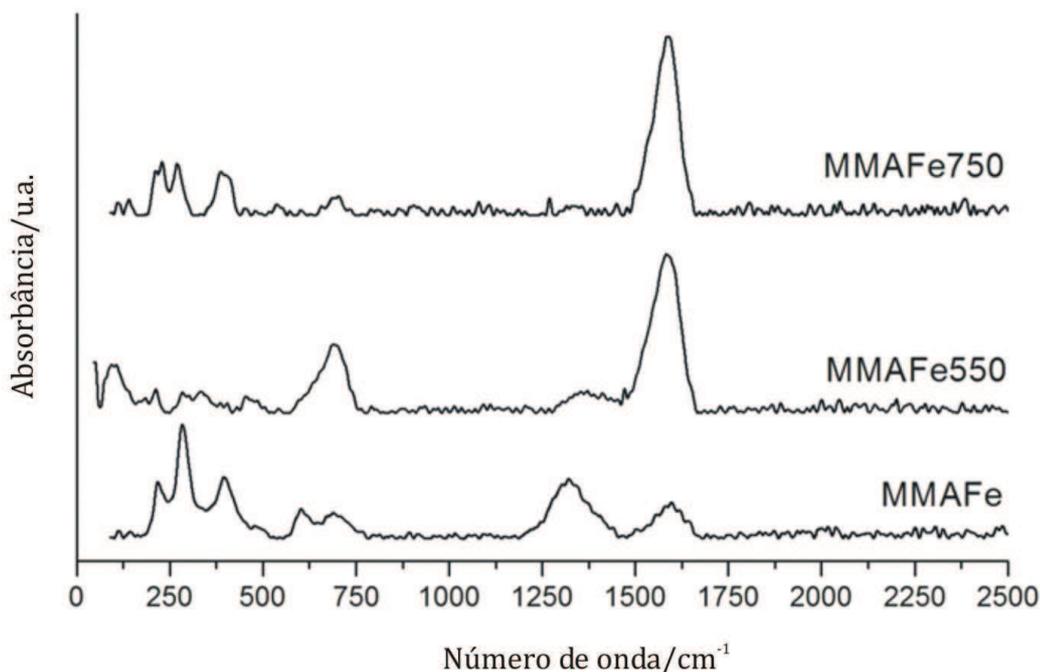


Figura 10. Espectros Raman dos materiais: MMAFe; MMAFe550 e MMAFe750.

Observando os espectros obtidos é possível perceber que todos os materiais analisados apresentam bandas características de espécies contendo ferro, visto que todos apresentam sinal no espectro Raman. As posições das principais bandas são características da fase hematita (Fe_2O_3), entretanto, não é possível afirmar que a fase hematita encontra-se em maior quantidade. Uma vez que esta fase é um dispersor Raman melhor comparado a outras fases do ferro. [49]

As bandas características da fase hematita foram identificados em aproximadamente 1590, 1317, 690, 605, 404, 398, 282, 228 cm^{-1} . Foram também identificados alguns bandas referentes à fase magnetita (Fe_3O_4) na região de 545 e 153 cm^{-1} e a fase goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) em 394 cm^{-1} . [49]

A banda na região de 545 cm^{-1} foi observado apenas no espectro do MMAFe. Ao passo que o pico na região de aproximadamente 1590 cm^{-1} é observado nos três espectros, porém, mais intenso nos espectros referentes aos materiais calcinados (MMAFe550 e MMAFe750). Já o pico na região de 1317 cm^{-1} é mais discreto nos espectros dos materiais calcinados. O restante dos picos são mais evidentes no espectro do MMAFe750 do que no espectro do MMAFe550.

5.1.3. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho dos materiais mostrou bandas comuns entre os materiais preparados e a argila sódica importada. A Figura 11, mostra os espectros obtidos da argila sódica importada MMAFe550, MMAFe750 e do MMAFe antes da calcinação. As bandas em comum entre os materiais estão relacionadas às vibrações das ligações características da argila.

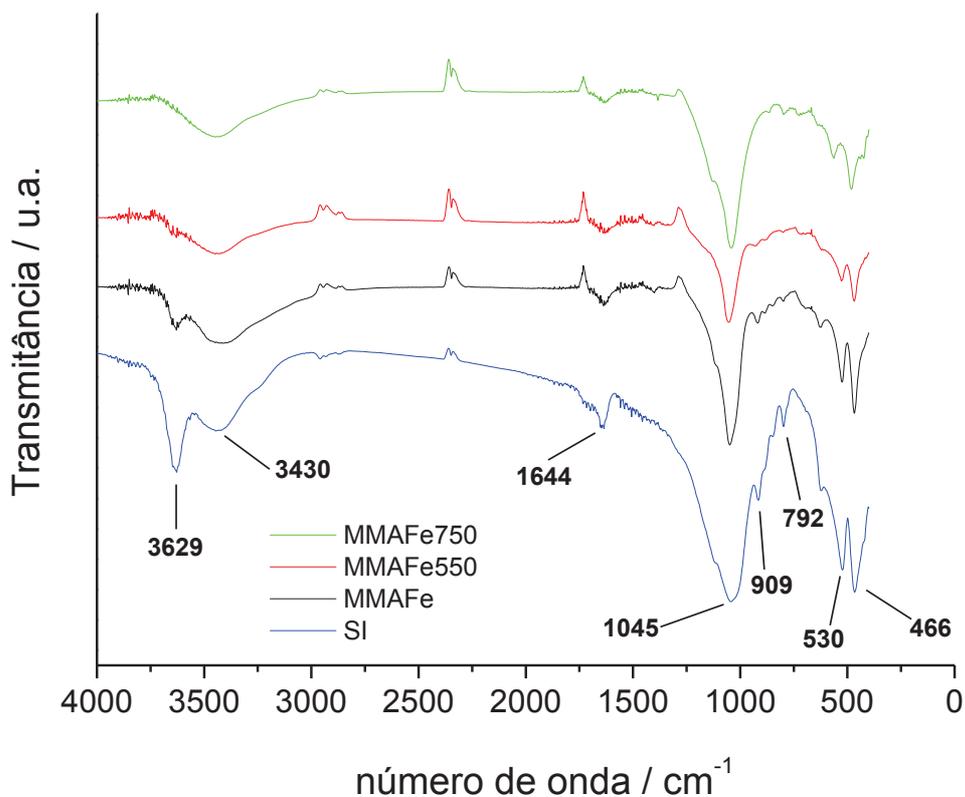


Figura 11. Espectros na região do infra-vermelho da argila sódica importada e dos materiais obtidos.

Observa-se uma banda alongada por volta de 1045 cm^{-1} referente ao estiramento vibracional Si-O-Si, as bandas que aparecem na região de 530 e 466 cm^{-1} correspondem a deformação vibracional da ligação Si-O e a banda em 792 cm^{-1} está relacionada ao modo vibracional do grupo Al-OH. Pode-se verificar bandas alargadas características do grupo -OH na região acima de 3260 cm^{-1} tanto para a argila sódica como para os materiais preparados.^[50] Uma pequena banda referente ao alongamento vibracional da ligação OH situada na região interlamelar é vista em 3629 cm^{-1} , para a argila sódica essa banda é mais acentuada do que nos materiais mistos. Como também a banda situada em 1644 cm^{-1} que ocorre devido a ligação H-OH. Já as bandas referentes à óxidos de ferro não foram encontrados ou estão sobrepostos pelas bandas mais intensas características da argila.

A principal diferença é a ausência da banda Al-OH no espectro dos materiais preparados e a diminuição da intensidade das outras bandas apontadas, diminuição que ocorre principalmente nos materiais calcinados devido a eliminação -OH superficiais da argila e água de hidratação dos cátions interlamelares durante o aquecimento.^[44]

Verifica-se também que ocorre o desaparecimento da banda (909 cm^{-1}) atribuída a deformação vibracional dos grupos hidroxilas no estiramento Al-OH na face do aluminossilicato e da banda (1045 cm^{-1}) referente ao estiramento vibracional Si-O-Si. Essas bandas são mais intensas para a argila sódica importada porque a intensidade dessas bandas está relacionada ao grau de pureza da argila.

A redução das bandas características de grupos hidroxila indica que os tratamentos térmicos pelo qual os catalisadores preparados (MMAFe550 e MMAFe750) passaram remove moléculas de água e hidroxilas, obtendo-se materiais menos propícios a adsorção de moléculas orgânicas. Assim o material obtido favorece a eliminação do contaminante por degradação via processo like-Fenton.

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas com ampliação de 1000 vezes para amostras da argila sódica importa, para o MMAFe, MMAFe550, MMAFe750 e para o MMAFe750 após ser utilizado em sucessivos ensaios de degradação.

A seguir a Figura 12 mostra a micrografia da argila sódica importada e do MMAFe. É possível perceber na micrografia da argila sódica importada placas que refletem a estrutura

lamelar da argila. Essa morfologia é alterada com a obtenção do MMAFe através do processo de termohidrólise ao qual foi submetida a mistura argila e ferro. Observa-se a formação de partículas de menores dimensões e mais floculadas.

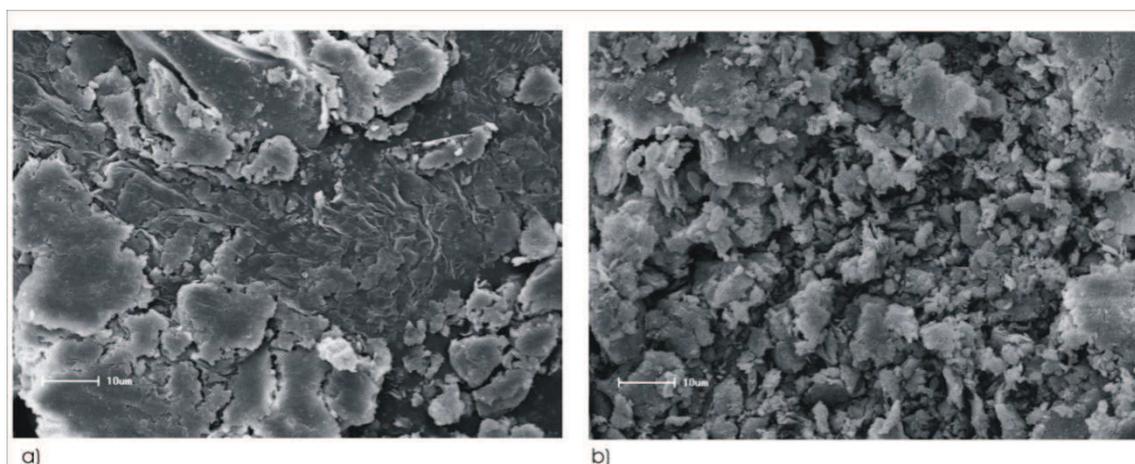


Figura 12. Micrografias dos materiais: a) argila sódica importada; b) MMAFe.

Após a calcinação do MMAFe o material ainda mantém sua composição lamelar, porém a morfologia se apresenta de forma mais porosa e menos compacta (Figura 13).

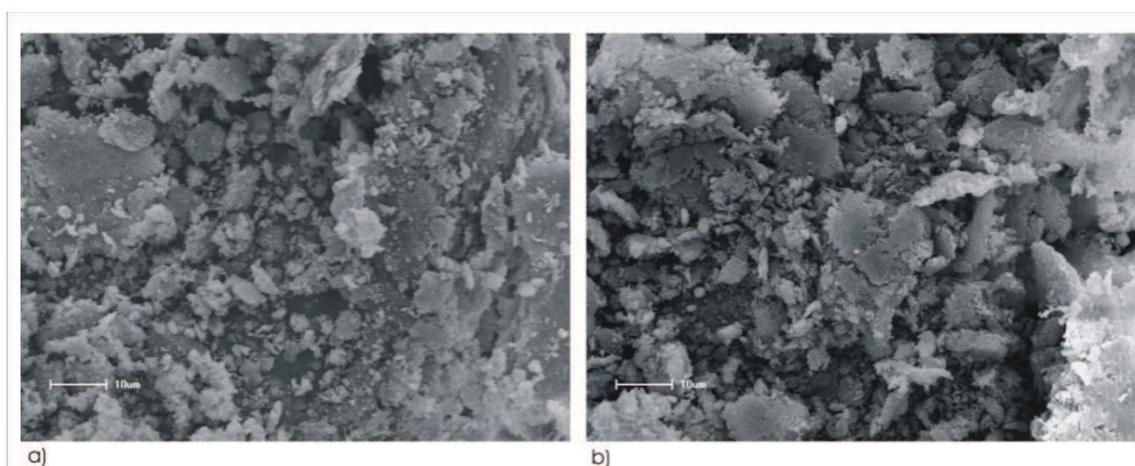


Figura 13. Micrografia dos materiais: a) MMAFe550; b) MMAFe750.

A diferença de temperatura de calcinação entre o MMAFe550 (Figura 13. a) e MMAFe750 (Figura 13. b) provoca pouca alteração em sua morfologia, porém na micrografia com ampliação de 2400 vezes (Figura 14) percebe-se que o MMAFe750 apresenta placas menos definidas e compactadas. Ainda nessas imagens (Figura 14) podem ser identificados

pequenos grãos na superfície dos materiais, sendo mais evidente para o MMAFe750 (Figura 14.b).

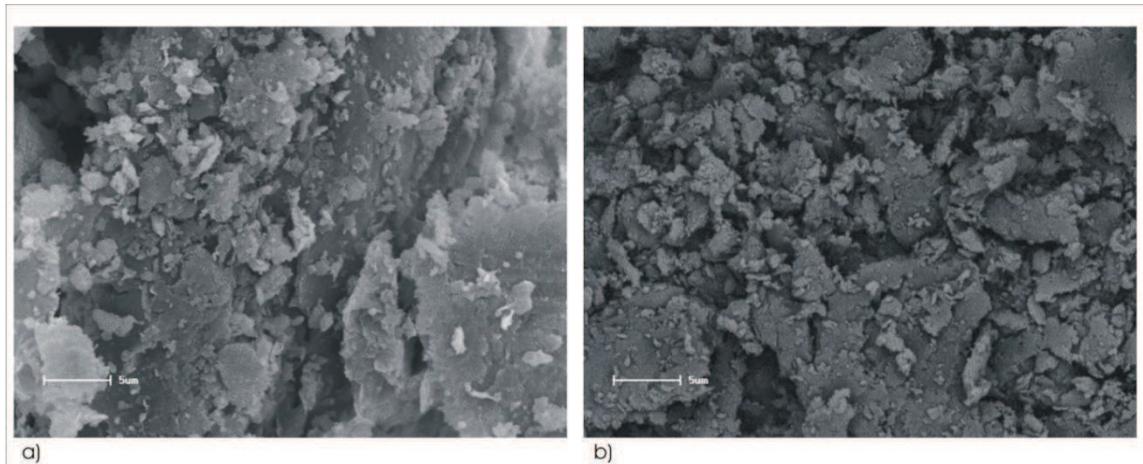


Figura 14. Micrografias dos materiais: a) MMAFe550; b) MMAFe750. Obtida com ampliação de 2400 vezes.

A Figura 15 mostra a micrografia do MMAFe750 antes (Figura 15.a) e após sucessivos ensaios de degradação (Figura 15.b). Da mesma maneira que o estudo cinético de degradação demonstra que o material não sofre lixiviação de ferro para a solução de degradação, nem desprendimento do material da lâmina de vidro. A análise das imagens de microscopia mostra mínima alteração em sua superfície.

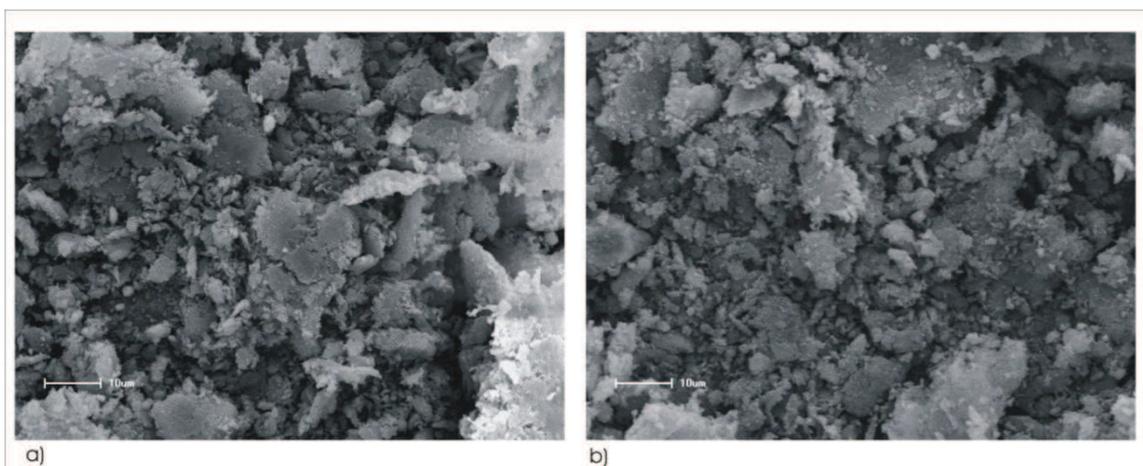


Figura 15. Micrografias dos materiais: a) MMAFe750; b) MMAFe750 após ser utilizado em seis ensaios de degradação.

A espectroscopia por energia dispersiva foi utilizada para mapear os átomos de ferro no MMAFe750. O mapeamento feito para o ferro (Figura 16) mostra como os átomos estão dispersos homogeneamente, permitindo deduzir que a maior parte do ferro está presente na superfície do material preparado, como sugerido pela técnica de difração de raios X.

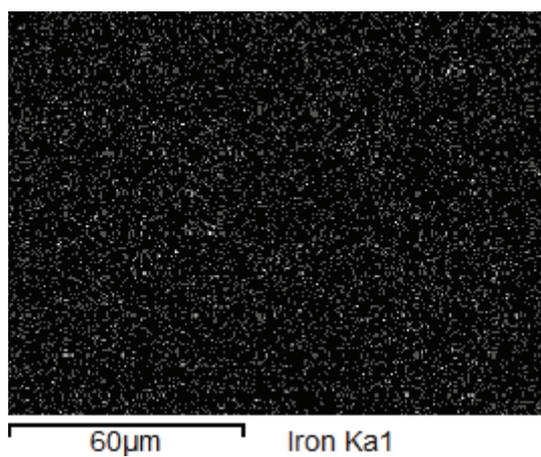


Figura 16. Mapeamento do ferro no MMAFe750 .

5.2. Planejamento Fatorial

A influência das variáveis pH, catalisador e concentração do peróxido de hidrogênio na degradação do substrato modelo foi estudada através do planejamento fatorial 2^3 . Sendo este um estudo de três variáveis em dois níveis, que resulta em oito condições diferentes de degradação. Os níveis dos parâmetros estudados foram escolhidos a partir de estudos preliminares de degradação. A Tabela 3 mostra os parâmetros e o valor dos níveis avaliados no planejamento fatorial.

Tabela 3. Parâmetros avaliados para otimização do sistema like-Fenton.

Variável	Nível (-)	Nível (+)
A: pH	5	7
B: H₂O₂	70 mgL ⁻¹	140 mgL ⁻¹
C: Catalisador	MMAFe550	MMAFe750

A Tabela 4 apresenta as condições utilizadas em cada experimento bem como o percentual e a média de degradação do fenol obtida em cada condição.

Tabela 4. Planejamento Fatorial 2^3 para otimização da reação like-Fenton.

Ensaio	pH	H ₂ O ₂	Catalisador	% Degradação		Média
1	5	70 mgL ⁻¹	MMAFe550	65,27	63,43	64,35 ± 1,30
2	7	70 mgL ⁻¹	MMAFe550	86,63	84,50	85,56 ± 1,50
3	5	140 mgL ⁻¹	MMAFe550	80,87	80,13	80,50 ± 0,52
4	7	140 mgL ⁻¹	MMAFe550	92,57	93,70	93,13 ± 0,80
5	5	70 mgL ⁻¹	MMAFe750	67,67	70,13	68,90 ± 1,74
6	7	70 mgL ⁻¹	MMAFe750	75,50	68,50	72,00 ± 4,95
7	5	140 mgL ⁻¹	MMAFe750	82,80	85,60	84,20 ± 1,98
8	7	140 mgL ⁻¹	MMAFe750	94,07	96,48	95,27 ± 1,70

A princípio é possível perceber que os resultados obtidos utilizando o maior nível de peróxido de hidrogênio resultam nas maiores porcentagens de degradação. Observa-se também que os experimentos realizados com pH inicial acertados para 7, provocaram maior

eficiência na degradação do fenol. Ou seja, o aumento do pH e da concentração de peróxido de hidrogênio favorecem a reação.

5.3. Estudo dos efeitos

A partir da matriz de planejamento foi construída uma tabela de coeficientes de contraste (Tabela 5) para facilitar a observação dos níveis e viabilizar os cálculos dos efeitos. Além dos efeitos principais A (pH), B (H₂O₂) e C (Catalisador), foram calculados os efeitos entre dois fatores, AB, AC e BC e o efeito de interação dos três fatores, ABC.

Tabela 5. Coeficientes de contraste e porcentagem de degradação média.

Ensaio	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Média
1	-	-	-	+	+	+	-	64,35
2	+	-	-	-	-	+	+	85,56
3	-	+	-	-	+	-	+	80,50
4	+	+	-	+	-	-	-	93,13
5	-	-	+	+	-	-	+	68,90
6	+	-	+	-	+	-	-	72,00
7	-	+	+	-	-	+	-	84,20
8	+	+	+	+	+	+	+	95,27

Os sinais correspondentes às interações foram obtidos através da multiplicação dos sinais das colunas apropriadas. Como cada coluna dos efeitos possui quatro sinais negativos e quatro sinais positivos, é possível interpretar qualquer efeito como a diferença de duas médias, cada uma contendo metade das observações.

A média global foi calculada pela soma algébrica das respostas médias e os sete efeitos pela soma das respostas de acordo com os sinais apropriados de cada coluna de efeitos, aplicando-se divisor de oito para a média e quatro para os efeitos, respectivamente. A Tabela 6 mostra os valores obtidos para os efeitos e o erro associado.

Tabela 6. Efeitos médios calculados e seus erros padrão para o planejamento fatorial 2^3 .

Efeitos	Estimativa \pm erro padrão
Média Global	80,49 \pm 0,78
Efeitos principais:	
pH (A)	12,00 \pm 1,56
H ₂ O ₂ (B)	15,57 \pm 1,56
Catalisador (C)	-0,79 \pm 1,56
Interação de dois fatores:	
AB	-0,15 \pm 1,56
AC	-4,92 \pm 1,56
BC	3,71 \pm 1,56
Interação de três fatores:	
ABC	4,14 \pm 1,56

O erro padrão foi calculado a partir dos desvios padrão apresentados na Tabela 4. Segundo a análise de significância utilizando o teste-t, no nível de confiança de 95 %, só é estatisticamente significativo um efeito superior à 3,58.

Dos efeitos principais, apenas o pH e o H₂O₂ são na faixa experimental investigada. O efeito do catalisador é reflexo da semelhança entre os materiais MMAFe550 e MMAFe750. Como visto através do estudo de caracterização, os catalisadores desenvolvidos não possuem diferenças expressivas.

O efeito da interação entre o pH e o catalisador e a interação entre H₂O₂ e catalisador também são significativas. Assim como o efeito de interação entre as três variáveis. Logo os efeitos principais devem ser interpretados conjuntamente. Por isso as respostas médias estão representadas no diagrama geométrico disposta na Figura 17.

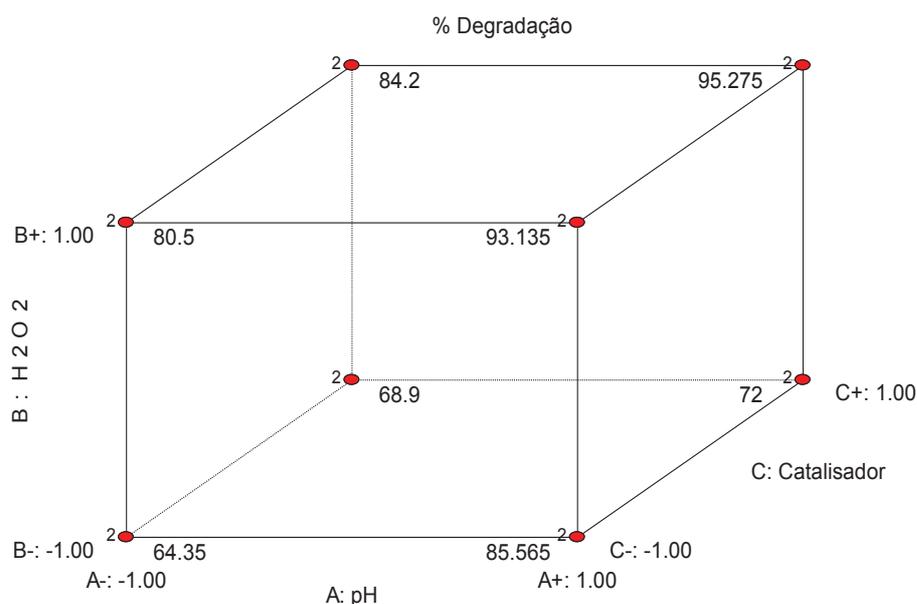


Figura 17. Representação geométrica do planejamento fatorial 2³.

Com auxílio do diagrama é possível perceber que a elevação do pH sempre favorece a reação. A elevação da concentração do H₂O₂ no meio reacional aumenta a porcentagem de degradação, mas esse efeito é mais pronunciado em pH 7 do que em pH 5 quando a reação é catalisada tanto pelo MMAFe550 quanto pelo MMAFe750. A troca do MMAFe550 para MMAFe750 em pH 7 e 70 mgL⁻¹ de H₂O₂ diminui a porcentagem de degradação em 13,565 %. Analogamente para o restante das condições experimentais a troca do MMAFe550 para MMAFe750 causa elevação na porcentagem de degradação.

Como a melhor porcentagem de degradação foi obtida no experimento em que foi empregado o catalisador MMAFe750, o maior nível de H₂O₂ (140 mgL⁻¹) e pH 7, esses níveis foram escolhidos como condição de trabalho para dar continuidade aos estudos de degradação do fenol.

O nível do pH da condição escolhida destaca o sistema, uma vez que raramente processos de degradação like-Fenton alcançam maiores porcentagens de degradação ao operar em pH neutro. O pH é uma variável de difícil ajuste, uma vez que dependendo da concentração hidrogeniônica no meio reacional pode ocorrer a precipitação de espécies de ferro ou o sequestro de radicais hidroxila.

A escolha do catalisador também está associada a resistência mecânica que o catalisador MMAFe750 mostrou frente aos estudos preliminares de degradação. Foi observado que o material misto argila e ferro adere com maior eficiência na lâmina de vidro quando submetido à calcinação de 750 °C.

5.4. Estudo de degradação

As condições de trabalho mais apropriadas para o estudo da cinética de degradação conhecidas através do planejamento fatorial (Catalisador: MMAFe750; 140 mgL⁻¹; pH 7) foram aplicadas na degradação de 250 mL de fenol na concentração de 30 mgL⁻¹.

O monitoramento da degradação do fenol via processo like-Fenton foi realizado em intervalos de 30 min durante 300 min de reação. A Figura 18 mostra o acompanhamento espectroscópico realizado.

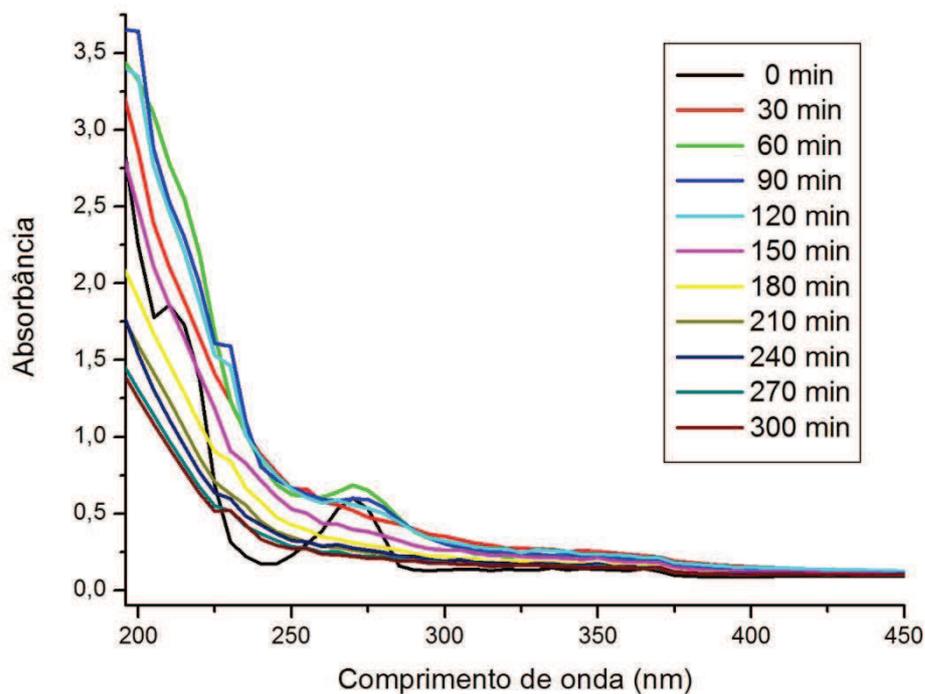


Figura 18. Monitoramento espectroscópico da reação de degradação do fenol via processo like-Fenton.

Nos primeiros minutos de reação foi observado através do monitoramento espectroscópico (Figura 18) grande aumento na concentração dos grupos aromáticos na região de 200 nm, somente após 90 min de reação a concentração da solução começou a diminuir.

Isso pode ser explicado com base em mecanismos de degradações do fenol apresentados pela literatura. A primeira etapa da degradação comumente proposta é a formação de compostos aromáticos como, hidroquinona, benzoquinona e catecol. ^[39] Após 90 min de reação, a absorvância na região aromática começa a diminuir indicando a eliminação do fenol e seus subprodutos aromáticos.

Além disso, o comportamento descrito anteriormente acontece quando o processo ocorre de forma heterogênea, ou seja, quando os íons ferrosos responsáveis pela clivagem do peróxido de hidrogênio se encontram no catalisador. Conforme apontado pela literatura pode ser considerado um período de indução antes do aumento brusco na taxa da reação de degradação do fenol. Essa característica da degradação do fenol via processo like-Fenton pode ser atribuída ao tempo necessário para adsorção dos reagentes na superfície do catalisador, causando um processo de ativação das espécies de ferro. ^[26]

Esse comportamento da cinética de degradação é um indício de que a reação ocorre de forma heterogênea. Dessa maneira, assim como a diminuição da concentração de fenol foi monitorada ao longo do período reacional, a concentração do ferro no meio reacional também foi avaliada, para melhor compreender o sistema. As espécies de ferro presentes nos resíduos de degradação ao longo do processamento da reação foram mensuradas por espectroscopia de absorção atômica em chama (Figura 19).

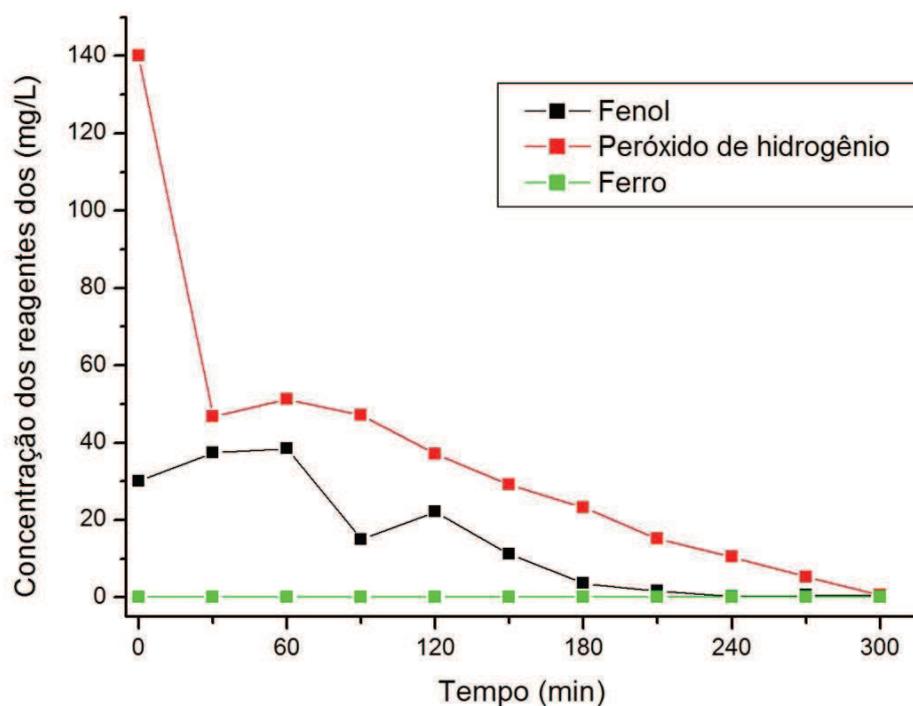


Figura 19. Monitoramento analítico da reação de degradação do fenol via processo like-Fenton.

Ao longo do processo reacional foram detectadas concentrações de ferro extremamente baixas, próximas ao limite de detecção e abaixo do limite de quantificação da técnica utilizada. O limite de detecção e de quantificação calculados a partir do desvio padrão de dez medidas do branco, foram de $0,015 \text{ mgL}^{-1}$ e $0,05 \text{ mgL}^{-1}$ respectivamente.

Como pode ser observado no gráfico apresentado na Figura 19, as concentrações de ferro detectadas ao longo do período reacional são aproximadamente 0. A Tabela 7, disposta abaixo, relaciona a concentração residual do ferro com o tempo de reação. Pode-se verificar que apenas um dos valores encontra-se acima do limite de quantificação.

Tabela 7. Concentração residual do ferro na solução de degradação.

Tempo (min)	Ferro residual (mgL⁻¹)
30	0,02
60	0,03
90	0,06
120	0,02
150	0,01
180	0,01
210	-
240	-
270	-
300	-

Dado o exposto, é possível verificar que os valores da concentração de ferro no resíduo de degradação é bastante inferior ao limite de ferro permitido para o descarte de efluentes. A concentração permitido pela União Européia é de 2 mgL⁻¹ [22] de íons ferro em águas tratadas para descarte no ambiente e no Brasil esse limite imposto pela legislação é de 15 mgL⁻¹ de íons ferro. [3]

Provavelmente o ferro encontrado no resíduo de degradação pode ser proveniente da hélice do agitador mecânico utilizado no processo de degradação, ou ainda de contaminação das vidrarias ou da água e reagentes utilizados. Logo, a lixiviação de ferro do catalisador MMAFe pode ser considerada negligível.

Dessa maneira, além do comportamento da cinética de degradação o monitoramento analítico do ferro também indica que a reação se processa de forma heterogênea. Com base nesses resultados é possível afirmar que a reação se processa de forma heterogênea, pois a contribuição da reação homogênea é insignificante com uma concentração tão pequena de ferro dissolvida na solução de degradação.

A ausência de lixiviação do ferro suportado torna o catalisador promissor, já que a lixiviação do metal ativo resulta na eliminação dos sítios ativos na superfície do catalisador e na consequente anulação progressiva de sua atividade. Além disso, possibilita a reutilização do catalisador e evita a necessidade de um novo processo de tratamento para a remoção da suspensão de óxidos férricos formados a partir da lixiviação do ferro.

O monitoramento da reação incluiu também o acompanhamento do consumo do oxidante (Figura 19). A concentração do peróxido de hidrogênio residual é um parâmetro determinante na reação de degradação via processo like-Fenton. O peróxido de hidrogênio é o fornecedor dos radicais hidroxilas, assim uma vez consumido no meio reacional, a reação não pode prosseguir e o excesso de H_2O_2 pode tornar esse reagente um seqüestrador de radical hidroxila.

Como pode ser visto na Figura 19, ao longo do processo de degradação do fenol a concentração do peróxido de hidrogênio sofreu um rápido decaimento no início da reação e progressiva redução até o consumo total do oxidante. Portanto a quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada foi suficiente para fornecer radicais hidroxila ao longo de todo o período reacional.

O material proposto como catalisador resolveu os problemas causados pela presença de íons de ferro no efluente tratado, além de permitir o processamento da reação em pH neutro e temperatura ambiente caracterizando a excelente performance resultante do sistema aplicado na degradação do fenol.

5.5. Estudo de reutilização

Esse estudo foi desenvolvido para avaliar a capacidade de reutilização do material MMAFe750. O mesmo catalisador foi utilizado em 6 ensaios consecutivos utilizando as mesmas condições do estudo cinético de degradação (Catalisador: MMAFe750; 140 mgL⁻¹; pH 7). A Figura 20 apresenta o gráfico da concentração do fenol versus o tempo do monitoramento.

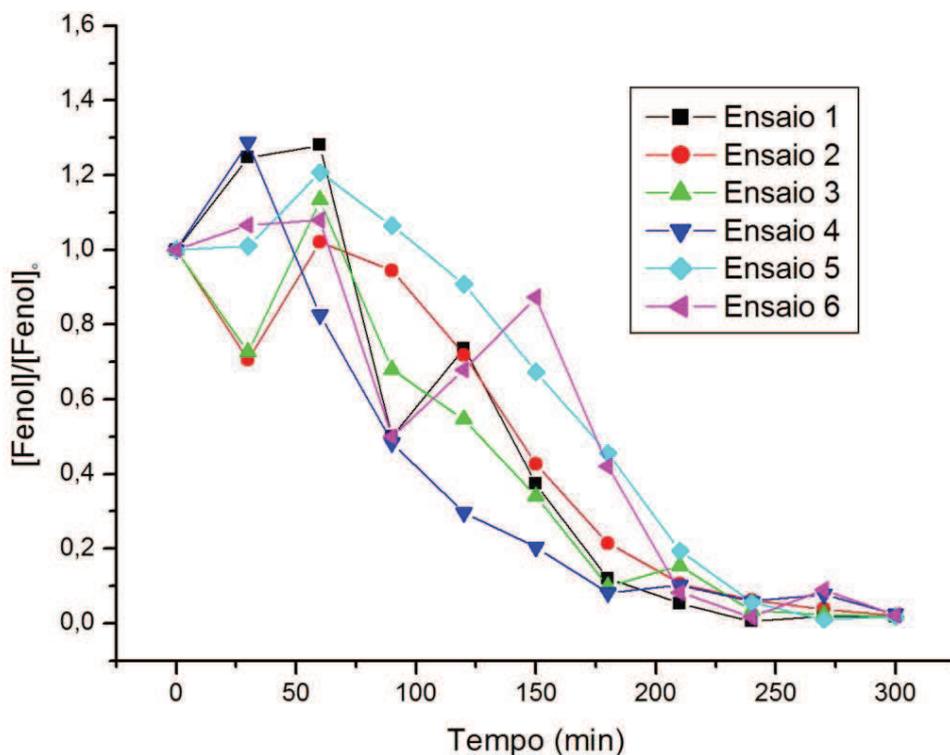


Figura 20. Monitoramento analítico dos ensaios de reutilização do catalisador MMAFe750.

O monitoramento analítico do ferro assim como a concentração do fenol foi realizada durante 300 min de cada ensaios de degradação. Os resultados mostraram que a eficiência do material não é prejudicada após cada utilização, isso está associado à quantidade desprezível de ferro lixiviada do MMAFe750 para a solução de degradação. Como pode ser observado na Figura 21, disposta a seguir, do primeiro ao último ensaio de degradação o catalisador não apresentou lixiviação de ferro.

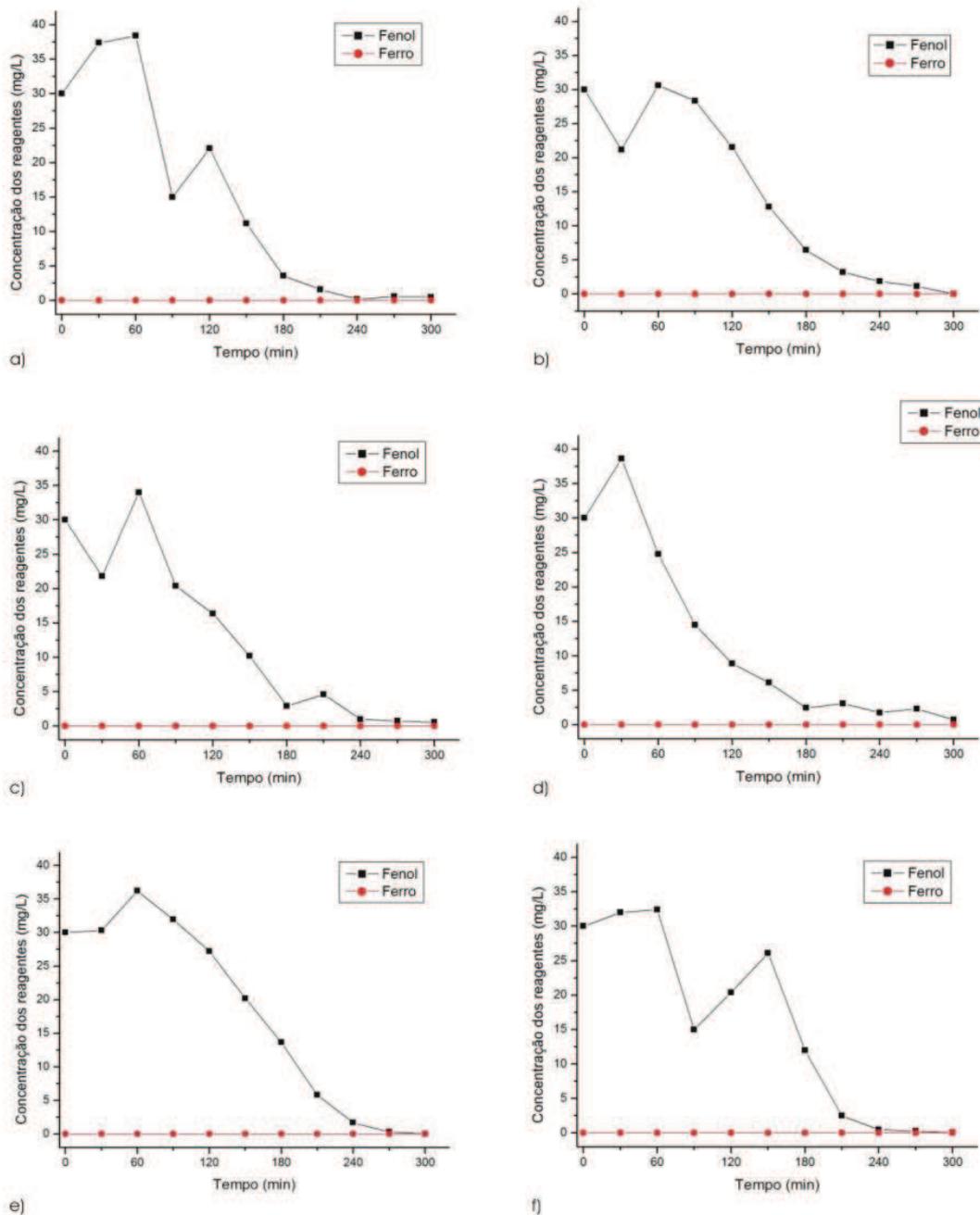


Figura 21. Monitoramento analítico para cada ensaio de reutilização do catalisador MMAFe750: a) Primeiro ensaio; b) Segundo ensaio; c) Terceiro ensaio; d) Quarto ensaio; e) Quinto ensaio; f) Sexto ensaio.

A quantificação do ferro no catalisador utilizado nesse estudo mostrou que de fato não ocorre perda do metal ativo no MMAFe750. Após os seis ensaios de degradação a concentração do ferro no MMAFe750 foi avaliada por espectroscopia de absorção atômica em

chama, obtendo-se o valores de $13,7 \pm 0,8$ % (m/m). Além disso, não houve perda do material suportado na lâmina de microscopia ao final dos ensaios realizados.

Esses dados indicam que o material possui uma longa vida útil, ultrapassando o número de quatro a cinco ciclos apresentados por outros materiais semelhantes que utilizam argila como suporte. ^[19,20]

5.6. Estudo Cinético

Conforme discutido anteriormente, no início da reação, no chamado período de indução, os reagentes são adsorvidos na superfície do catalisador e transformados em produtos de transformação aromáticos. Dessa forma a análise cinética levou em consideração apenas a concentração do fenol em solução após esse período.

Geralmente, processos avançado de oxidação obedecem a cinéticas de pseudo primeira ordem. ^[51] Assim, a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração do substrato de degradação, conforme a equação abaixo:

$$\ln \frac{C}{C_0} = - Kt \quad (\text{Equação 45})$$

Onde K corresponde à constante de pseudo primeira ordem, t ao tempo de irradiação, C a concentração do substrato no tempo t e C₀ à concentração inicial do substrato de degradação.

A ordem de reação foi verificada pelo método gráfico, como o mostrado na Figura 22, foi construído um gráfico do logaritmo natural da fração molar do fenol versus tempo para cada estudo de degradação.

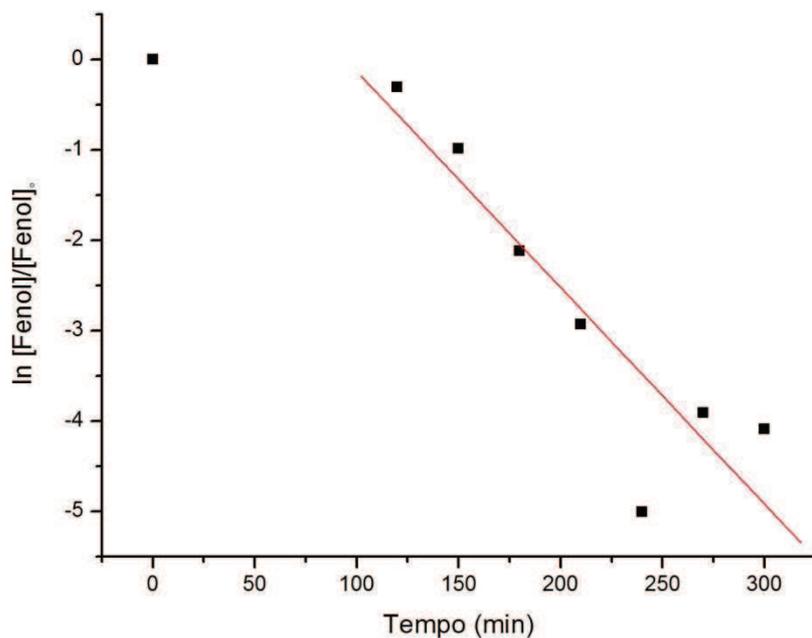


Figura 22. Gráfico para primeira ordem da degradação do fenol.

Dessa maneira a inclinação da regressão linear forneceu o valor das constantes de velocidade (K) de cada ensaio de degradação, os quais estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8. Constantes da velocidade de degradação do fenol via processo foto-Fenton.

Ensaio de degradação	K (min ⁻¹)
Ensaio 1	2,13x10 ⁻²
Ensaio 2	2,39x10 ⁻²
Ensaio 3	1,89x10 ⁻²
Ensaio 4	1,80x10 ⁻²
Ensaio 5	1,34x10 ⁻²
Ensaio 6	2,90x10 ⁻²

6. CONCLUSÃO

O material desenvolvido e denominado MMAFe750 é um grande promissor para a degradação de fenol via processo like-Fenton. O material misto de argila e ferro foi imobilizado em lâmina de vidro com excelente efetividade. Sua aplicação na degradação de fenol mostrou sua capacidade oxidativa e durabilidade.

Estudos de caracterização mostram que houve a incorporação do ferro na argila de forma homogênea e que os catalisadores preparados apesar da diferença de temperatura na etapa de calcinação do procedimento aplicado, apresentam semelhanças. Sendo essas semelhanças refletidas nas respostas do planejamento fatorial.

Através do planejamento fatorial 2^3 foram estipuladas condições consideradas mais adequadas para desenvolver os estudos de degradação do fenol via processo like-Fenton. Sendo escolhidas as condições do ensaio realizado em pH inicial 7, 140 mgL^{-1} de H_2O_2 e catalisador MMAFe750. Neste ensaio foi observada a maior porcentagem de degradação e, portanto, considerado de maior sucesso. Foi observado também que a porcentagem de degradação evoluiu com o aumento de pH e da concentração de peróxido de hidrogênio no meio reacional. Porém, o catalisador não causa efeito significativo na resposta de degradação.

Apesar da pouca diferença observada na resposta de degradação entre os materiais MMAFe550 e MMAFe750 empregados como catalisador, a escolha do melhor catalisador foi baseada na elevada resistência mecânica apresentada pelo MMAFe750. Foi observado que o material misto argila e ferro adere com maior eficiência na lâmina de vidro quando submetido à calcinação de $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os estudos de degradação permitiram observar que o MMAFe750 apresentou excelente desempenho como catalisador da reação like-Fenton. Em pouco mais de 125 min de reação 50% do fenol já havia sido eliminado. E os estudos de reutilização do catalisador mostraram que não ocorre perda do material da lâmina de vidro ao final de seis ensaios de degradação realizados assim como lixiviação de ferro.

A principal vantagem apresentada pelo catalisador desenvolvido é a superação da faixa restrita de pH bem como a ausência de lixiviação do metal ativo. O MMAFe750 pôde catalisar a reação em pH neutro resultando em uma excelente resposta de degradação. A ausência de lixiviação e o comportamento cinético de degradação do fenol levaram a conclusão de que o processo ocorre de forma heterogênea.

Diante dos resultados obtidos, é possível perceber que o catalisador pode ser utilizado por longos períodos de reação, sendo promissor para sistemas contínuos de degradação de resíduos industriais.

7. ETAPAS FUTURAS

Certamente, essa dissertação de mestrado é só o início dos estudos acerca do MMAFe750. Futuramente o material pode ser aplicado na degradação de um efluente industrial real, realizando o monitoramento da demanda química de oxigênio e carbono orgânico total do efluente bem como a concentração de fenol. Além disso, pode ser possível a construção de um reator contínuo revestido com o material proposto, ou ainda o desenvolvimento de uma metodologia de imobilização do MMAFe em esfera de vidro. Já que o aumento da área superficial pode potencializar ainda mais o catalisador.

8. REFERÊNCIAS

1. BRITO, J. M.; RANGEL, M. C.; Processos avançados de oxidação de compostos fenólico em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n.1, p. 114-122, 2008.
2. FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas técnicas para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v.23, n.4, 504-511, 2000.
3. RESOLUÇÃO CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente -CONAMA. 357/2005. Publicada no *Diário Oficial da União* n° 92, de 16 de maio de 2011, páginas 89.
4. NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R.; DE OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v.30. n.2, p.400-408, 2007.
5. SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v.269, p.1-16, 2011.
6. BRASIL. Agência Nacional de águas. Conjuntura dos recursos no Brasil. Brasília, 2013. Disponível em: <http://arquivos.ana.gov.br/institucional/spr/conjuntura/webSite_relatorioConjuntura/projeto/index.html> Acesso em: 8 de dez. 2013.
7. MORAIS, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista Saúde Pública**, v.36, n.3, p.370-374, 2002.

8. XIAO, F. A tragédia da poluição das águas na China. Epoch Times. Disponível em: <<http://www.epochtimes.com.br/a-tragedia-da-poluicao-das-aguas-na-china/#.Up-gdJDv3M>>. Acesso em: 9 de dez. 2013.
9. Dados do Setor. Associação de papel e celulose. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em: 20 de nov. 2013.
10. PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose, tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, v. 20 n.2, p.186-190, 1997.
11. SANTOS, C. P.; DOS REIS, I. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. Papel: como se fabrica? **Química Nova na Escola**, n.14, p.3- 7, 2001.
12. DURÁN, N.; ESPOSITO, E. Nuevas técnicas para La reduction Del impacto ambiental de La industria de celulosa. **Química e Indústria**, v.2, n.17-23, 1993.
13. CORRÊA, D. L. **Rejuvenescimento por peeling de fenol**. 2010. Dissertação. (Trabalho de conclusão de curso), Curso de Medicina Estética, Universidade Tuiuti do Paraná, Curitiba.
14. Ficha de Emergência. Fenol. Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
15. BOATTO, G. N. M.; NIEDDU, M.; CARTA, A. Pau, A.; LORENZONI, S.; MANCONI, P.; SERR, D. Determination of phenol and o-cresol by GC/MS in a fatal poisoning case. **Forensic Science International**, v.139 n.2-3, p.191-194, 2004.
16. MCCALL, I. M.; BETANZOS, A.; WEBER, A. D.; NAVA, P.; MILLER, G. W.; PARKOS, C. A. Effects of phenol on barrier function of human intestinal epithelial cell line correlate with altered tight junction protein localization. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.241, p.61-70, 2009.

17. Crimes ambientais corporativos no Brasil. Disponível em: http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/corporate_crimes_port.pdf. Acesso em: 9 de dez. 2013.
18. MANDAI, T.; MAITY, S.; DASGUPTA, D.; DATTA, S. Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. **Desalination**, v.250, p.87-94, 2010.
19. AGUILAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v.30, n.3, p.623-628, 2007.
20. RAMIREZ, J. H.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.98, p.10-25, 2010.
21. GARRIDO-RAMÍREZ, E.G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review. **Applied Clay Science**, v.47, p.182-192, 2010.
22. CUIPING, B.; WENQI, G.; DEXIN, F.; MO, X.; Q, Z.; SHAOHUA, C.; ZHONGXUE, G. Natural graphite tailings as heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of rhodamine B. **Chemical Engineering Journal**, v.197, p.306-313, 2012.
23. GONZALEZ-OLMOS, R.; HOLZER, F.; KOPINKE, F-D.; GEORGI, A. Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites. **Applied Catalysis A: General**, p.398, v.44-53, 2011.
24. IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S. T.; CÓTICA, L. F.; CARNEIRO, L.M.; TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos por processo

- foto-Fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe^{3+} . **Química Nova**, v.33, n.8 p.1640-1645, 2010.
25. MARTÍNEZ, F.; CALLEJA, G.; MELERO, J.A.; MOLINA, R. Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. **Catalysis**, v.70, p.452-460, 2007.
26. MINGLIANG, L.; BOWDEN, D.; BRIMBLECOMBE, P. Catalytic property of Fe-Al clay for Fenton oxidation of phenol by H_2O_2 . **Applied Catalysis B: Environmental**, V.85, p.201-206, 2009.
27. YIP, A. C. K.; LAM, F. L. Y.; HU, X. A novel heterogeneous acid-activated clay supported copper catalyst for the photobleaching and degradation of textile organic pollutant using Photo-Fenton-like reaction. **Chemical Communications** v.25, p.3218-3220, 2005.
28. GALEANO, L. A.; VICENTE, M. A.; GIL, A. Treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v.178, p.146-153, 2011.
29. MUTHUVEL, I.; KRISHNAKUMAR, B.; SWAMINATHAN, M. Solar active fire clay based hetero-Fenton catalyst over a wide pH range for degradation of Acid Violet 7. **Journal of Environmental Sciences**, v.24, p.529-535, 2012.
30. DAUD, N. K.; HAMEED, B. H. Acid Red 1 dye decolorization by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/kaolin catalyst. **Desalination**, v.269, p.291-293, 2011.
31. AYODELE, O. B.; HAMEED, B. H. Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin. **Applied Catalysis**, v.413-414, p.301-309, 2012.

32. RAMIREZ, J. H.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M.; MATA, G.; VICENTE, M. A.; Rojas-Cervantes, M.L.; López-Peinado, A. J.; Martín-Aranda, R. M. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite Clay. **Catalysis**, v.71, p.44-56, 2007.
33. PÉREZ, C. A. S.; GOBBI, D.; MARCOS, J. L. N.; PADUANI, C.; ARDISSON, J. D. Caracterização de argilas encontradas em solos de Terras Indígenas do RS com o auxílio da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe . **Cerâmica**, v.50, p.115-121, 2004.
34. PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Efeito de temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v.56, p.237-243, 2010.
35. ALBANEZ, N. E. F. K. **Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectitas (Bentonita) amido e sacarose**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
36. AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARRIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Matéria**, v.11, n.1, p.30-40, 2006.
37. DEVLIN, H. R.; HARRIS, I. J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v.23, n.4, p.387-392, 1984.
38. ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. Advanced Oxidation of Phenolic Compounds. **Advances in Environmental Research**, v. 4, n.3, p.233-244, 2000.
39. KANG, N.; LEE, D. S.; YOON, J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. **Chemosphere**, v.47, p.915-924, 2002.

40. VILLABA, J. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; ANAISSI, F. J. Iron oxyhydroxide nanostructured in montmorillonite clays: Preparation and characterization. **Journal of and Interface Science**, v.349, p.49-55, 2010.
41. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Água - Determinação de fenol total - Método de ensaio, 1989.
42. SOUSA, C. M. M.; ROCHA e SILVA, H.; VIEIRA-JR, G. M.; AYRES, M. C. C.; Da COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. de M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v.30, p.351-355, 2007.
43. OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F.P.; NETO, J. A. G.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, v.24, p.188-190, 2001.
44. HASSAN. H.; HAMEED, B.H. Fe-clay heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of reactive blue 4. **Chemical Engineering Journal**, v.171, p.912-918, 2011.
45. VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. FUJIWARA, S. T.; CÓTICA, L. F.; DE SOUZA, C. R. L.; Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado – FeOOH/bentonita. **Química Nova**, v.32, n.8, p.2006-2010, 2009.
46. WEI, G.; FAN, C.; ZHANG, L.; YE, R.; WEI, T.; TONG, Z. Photo-Fenton degradation of methyl orange using $H_3PW_{12}O_{40}$ supported Fe-bentonite catalyst. **Catalysis Communications**, v.17, p.184-188, 2012.
47. AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; LIRA, H. L.; FRANÇA, K. B.; FERREIRA, H.C. Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, Mineralogical and Rheological Properties. **Materials Research**, v.7, n.4, p.583-593, 2004.

48. MEKATEL, H.; AMOKRANE, S.; BELLAL, B.; TRARI, M.; NIBOU, D. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on nanosized Fe₂O₃ supported on natural Algerian Clay: Characteristics, kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, v.200-202, p.611-618, 2012.
49. LÜBBLE, M. GIGLER, A. M.; STARK, R. W.; MORITZ, W. Identification of iron oxide phases in thin films grown on Al₂O₃(0001) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Surface Science**, v.604, p.679-685, 2010.
50. WU, X. L.; ZHAO, D. YANG, S. T. Impact of solution chemistry conditions on the sorption behavior of Cu (II) on Lin'an montmorillonite. **Desalination**, v.269, p.48-91, 2011.
51. MURUGANANDHAM, M.; M, SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolorisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes a comparative study. **Separation and Purification Technology**, v.48, p.297-303, 2006.