



LAÍS DE OLIVEIRA FERREIRA

**UTILIZAÇÃO DO HÍBRIDO
QUITOSANA/ $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$ PARA A DEGRADAÇÃO
DO VERMELHO REATIVO POR PROCESSO
FENTON HETEROGÊNEO: UM ESTUDO
TEÓRICO-EXPERIMENTAL**

LAVRAS - MG

2014

LAÍS DE OLIVEIRA FERREIRA

**UTILIZAÇÃO DO HÍBRIDO QUITOSANA/Fe⁰/Fe₂O₃ PARA A
DEGRADAÇÃO DO VERMELHO REATIVO POR PROCESSO
FENTON HETEROGÊNEO: UM ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em química ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Teodorico de Castro Ramalho

Coorientador

Dr. Joaquim Paulo da Silva

LAVRAS – MG

2014

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Ferreira, Laís de Oliveira.

Utilização do híbrido quitosana/ $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$ para a degradação do vermelho reativo por processo Fenton heterogêneo : um estudo teórico-experimental/ Laís de Oliveira Ferreira. – Lavras : UFLA, 2014.

93 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Teodorico de Castro Ramalho.

Bibliografia.

1. Quitosana. 2. Fenton. 3. Ferro. 4. Corante - Degradação. 5. Contaminantes - Degradação. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 541.395

LAÍS DE OLIVEIRA FERREIRA

**UTILIZAÇÃO DO HÍBRIDO QUITOSANA/Fe⁰/Fe₂O₃ PARA A
DEGRADAÇÃO DO VERMELHO REATIVO POR PROCESSO
FENTON HETEROGÊNEO: UM ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em química ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 03 de fevereiro de 2014.

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dra. Angela Dayana Barrera de Brito UFLA

Dr. Matheus Puggina de Freitas UFLA

Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

LAVRAS – MG
2014
AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por toda a força nesta caminhada! Por me iluminar sempre pelo melhor caminho, ser refúgio, proteção, guiar meus passos e, principalmente, por colocar pessoas tão maravilhosas na minha vida.

Ao meu namorado, Ricardo, pelo seu amor que faz a minha vida muito mais feliz. Seu apoio, carinho e atenção foram fundamentais durante estes anos. Estarei sempre com você!

Aos meus pais, que sempre estiveram presentes na minha vida, e a quem devo tudo que sou, pois sem vocês isso não seria possível.

Ao meu orientador Teo pela confiança e paciência depositadas em mim e pela dedicação demonstrada durante a realização deste trabalho.

Ao Joaquim, meu coorientador, por todos os conselhos que nortearam a minha caminhada.

Aos amigos e companheiros de laboratório, Juliana Arriel, Priscila, Aline Marques, Carlos, Eliane, Deise, Willian, Cris, Lidiane, Grazi, Alice e Joalis, pelo agradável ambiente de trabalho, pelos bons momentos compartilhados e pela ajuda que cada um deu para a realização deste trabalho.

Por todas as parcerias na realização deste trabalho. Ao Departamento de Fitopatologia, pelas análises de MEV-EDS. Professor José Domingos, CDTN, pela análise de Mössbauer. Ao Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons, LEFE em Araraquara-SP, em especial ao Peter Hamer pelas análises de XPS. Ao amigo Francisco Guilherme, pela disponibilidade sempre para realização de DRX.

Aos membros da banca pelas valiosas contribuições.

À Universidade Federal de Lavras, por proporcionar toda a infraestrutura e pessoas qualificadas para ajudarem em todos os momentos.

Ao CNPq, pela bolsa concedida, que foi muito bem utilizada.

Ao Departamento de Química da UFLA, a todos os seus funcionários e professores, pela convivência diária, principalmente à professora Iara e Ângela, pelas valiosas contribuições.

“Mude, mas comece devagar, porque a direção é mais importante que a velocidade”.

Edson Marques

RESUMO

A quitosana é um polímero com características interessantes para uso na catálise, tais como, biocompatibilidade, alta reatividade química e estabilidade em condições diversas. Buscando novas aplicações, um novo material híbrido foi sintetizado para uso na degradação de compostos orgânicos. A rota de síntese proposta levou à formação de um material na forma de filme, insolúvel em diferentes valores de pH. O filme sintetizado foi caracterizado e testado na oxidação do composto vermelho reativo. Os dados de caracterização indicaram a presença de hematita como também de ferro metálico (Fe^0). O catalisador produzido apresentou capacidade de remoção de cor elevada, removendo até 91% da concentração inicial de vermelho reativo.

Palavras-chave: Quitosana. Fenton. Ferro. Corante.

ABSTRACT

Chitosan is a polymer with interesting characteristics for use in catalysis, such as biocompatibility, high chemical reactivity and stability under various conditions. Seeking new applications, a new hybrid material was synthesized for use in the degradation of organic compounds. A synthesis route proposed led to the formation of a material in the form of film, insoluble in different pH values. The synthesized film was characterized and tested in the oxidation of the reactive red compound. The characterization data indicated the presence of hematite, as well as metallic iron (Fe^0). The produced catalyst showed high color removal capacity, removing up to 91% of the initial concentration of reactive red.

Keywords: Chitosan. Fenton. Iron. Dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação de algumas unidades estruturais dos corantes	20
Figura 2	Fórmula estrutural do corante vermelho reativo	21
Figura 3	Estruturas da quitina e quitosana.....	36
Figura 4	Representação esquemática do arranjo utilizado para DC- <i>sputtering</i>	41
Figura 5	Filmes de quitosana pura - qpura (a) e filme de quitosan com filme de ferro $-qFe^0Fe_2O_3$ (b).....	46
Figura 6	Representação do sistema de monitoramento da formação de O_2	51
Figura 7	Ciclo termodinâmico	53
Figura 8	Espectro de infravermelho para qpura e $qFe^0Fe_2O_3$	55
Figura 9	Análise de MEV e EDS de qpura.....	56
Figura 10	Análise de MEV e EDS do filme de quitosana com ferro.....	56
Figura 11	Mapeamento do material $qFe^0Fe_2O_3$ em relação ao O, N e Fe e somente em relação ao Fe	57
Figura 12	Curva de titulação potenciométrica: filme de qpura (a); filme de $qFe^0Fe_2O_3$ (b). Os pontos representam a média de três determinações.....	58
Figura 13	DRX do filme de qpura e do filme $qFe^0Fe_2O_3$	60
Figura 14	Espectros Mössbauer obtidos para $qFe^0Fe_2O_3$	63
Figura 15	Espectro de XPS de uma varredura superficial do material qpuro...	64
Figura 16	Espectros de XPS do C 1s (a), O1s (b) e N1s (c)para o filme qpura.....	65
Figura 17	Espectro de XPS de uma varredura superficial do material $qFe^0Fe_2O_3$	66

Figura 18	Espectros de XPS do Fe 2p(a) e para o O (b) para o material qFe ⁰ Fe ₂ O ₃	67
Figura 19	Espectro de XPS do ajuste para Fe 2p _{3/2} para o material qFe ⁰ Fe ₂ O ₃	68
Figura 20	Espectro de XPS para o Fe 3p para o material qFe ⁰ Fe ₂ O ₃	68
Figura 21	Representação da estrutura cristalina da hematita.....	69
Figura 22	Esquema representativo do filme qFe ⁰ Fe ₂ O ₃	70
Figura 23	Estrutura da quitosana com o ferro em diferentes posições	71
Figura 24	Provável estrutura para o complexo sintetizado. Onde X pode ser moléculas de H ₂ O ou íons Cl ⁻	72
Figura 25	Cinéticas de adsorção/remoção de cor do vermelho reativo em (a) pH 3 e qFe ⁰ /Fe ₂ O ₃ , (b) pH 6 eqFe ⁰ /Fe ₂ O ₃ , (c) pH 9 e qFe ⁰ /Fe ₂ O ₃ e (d) pH6 e qpura.....	73
Figura 26	Vermelho reativo padrão e tratado por processo Fenton, pH 6, após 3h.....	75
Figura 27	Remoção de cor do corante vermelho reativo utilizando hematita pura e o material sintetizado qFe ⁰ /Fe ₂ O ₃	76
Figura 28	Decomposição de H ₂ O ₂ na presença do catalisador qFe ⁰ Fe ₂ O ₃ e quitosana pura (Dados: 25°C, 15 mg de catalisador, pH= 6,0±0,5; [H ₂ O ₂]=30%, 1mL).....	77
Figura 29	Decomposição de H ₂ O ₂ catalisada pelo material qFe ⁰ Fe ₂ O ₃ , na presença de vermelho reativo (Dados: 25°C, 15 mg de catalisador, pH= 6,0±0,5; [H ₂ O ₂]= 30%, 2,5 mL dos compostos orgânicos 25 mgL ⁻¹)	79
Figura 30	Proposta de mecanismo radicalar para a ativação de H ₂ O ₂	80
Figura 31	Teste de lixiviação na decomposição de peróxido de hidrogênio, em meio aquoso, para o material qFe ⁰ Fe ₂ O ₃	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação dos processos oxidativos avançados	24
Tabela 2	Parâmetros Mössbauer para o $q\text{Fe}^0\text{Fe}_2\text{O}_3$	62
Tabela 3	Formas atribuídas às principais bandas do espectro baseados nas suas energias de ligação (BE) para o filme de quitosana pura	65
Tabela 4	Estruturas da quitosana com ferro com seus respectivos $\Delta\Delta G$	71

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	Contaminação ambiental	18
2.2	Corantes	19
2.3	Processos Oxidativos Avançados	23
2.3.1	Processo Fenton	25
2.3.1.1	Fenton Heterogêneo	28
2.3.1.2	Processos de degradação utilizando Ferro metálico e óxido de ferro	29
2.4	Materiais Híbridos	33
2.5	Quitosana	35
2.6	Filmes Finos	39
2.7	Técnicas de deposição	39
2.8	Técnicas de caracterização: Fundamentos teóricos de espectroscopia Mössbauer e XPS	41
2.9	Química Computacional	42
3	PARTE EXPERIMENTAL	45
3.1	Síntese do filme de quitosana	45
3.2	Deposição de Fe ⁰ por DC <i>sputtering</i>	45
3.3	Técnicas de caracterização	46
3.3.1	Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (IV)	46
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
3.3.3	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	47
3.3.4	Determinação do grau de desacetilação da quitosana	47
3.3.5	Difratometria de raios-X (DRX)	48
3.3.6	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-x (XPS)	48
3.3.7	Espectroscopia Mössbauer	49
3.4	Testes catalíticos	49
3.5	Teste de decomposição de peróxido	50
3.6	Teste de lixiviação	51
3.7	Cálculos Teóricos	51
3.7.1	Otimização das estruturas	51
3.7.2	Cálculos de frequência vibracional	52
3.7.3	Ciclo termodinâmico	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	Técnicas de Caracterização	54

4.1.1	Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....	54
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	55
4.1.3	Determinação do grau de desacetilação	58
4.1.4	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (DRX).....	60
4.1.5	Espectroscopia Mössbauer	61
4.1.6	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-x (XPS).....	63
4.1.7	Parte teórica: Cálculo do ΔG relativo.....	70
4.2	Testes Catalíticos.....	72
4.3	Teste de decomposição de peróxido.....	77
4.4	Teste de lixiviação	80
5	CONCLUSÃO	82
	REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

A água é considerada um elemento essencial para a existência do ser humano, sendo utilizada para abastecimento, cultivo agropecuário, lazer e atividades industriais. Desde a década de 50, pesquisas vêm sendo desenvolvidas buscando alternativas mais eficientes e de menor custo para o tratamento dos efluentes aquosos contaminados por substâncias orgânicas.

Atualmente, é grande a preocupação mundial com a qualidade da água, já que muitos mares, rios, lagos e outras fontes de recursos hídricos encontram-se com altos índices de substâncias orgânicas e inorgânicas muito prejudiciais à saúde humana e ao equilíbrio ecológico. Esses contaminantes são, na maioria das vezes, substâncias como fenóis, aminas, alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos, aromáticos, corantes, surfactantes, pesticidas, dentre outros (FERRAZ et al., 2007; YEH et al., 2008; MARTÍNEZ et al., 2005).

Dentro do contexto da contaminação ambiental, o efluente gerado pela indústria têxtil, constituídos de corantes, merece destaque, pela grande quantidade de parques industriais e pelos grandes volumes de efluente que são produzidos, os quais, quando não tratados podem ser nefastos ao meio ambiente (KUNZ et al., 2002).

Os corantes são compostos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual aparecem coloridos, em decorrência da presença de grupos cromóforos, tais como nitro, nitroso, azo e carbonila. Os corantes são extensivamente utilizados em processos de tingimento de fibras têxteis, sendo caracterizados pela elevada resistência frente a processos aeróbios de biodegradação e, por consequência, persistência nos processos convencionais de tratamento de resíduos

Esses efluentes, quando não tratados adequadamente e lançados em águas naturais, podem modificar o ecossistema natural, diminuindo a

transparência da água e dificultando a penetração da radiação solar, o que pode ter efeito inibidor sobre a fotossíntese e na disponibilidade de gases (GARG et al., 2004).

As principais tecnologias usualmente empregadas na remoção de compostos orgânicos em efluentes industriais são: tratamento biológico, tratamento com carvão ativado, processos térmicos, arraste com ar ou osmose reversa (TITUS, et al., 2004; KOJIMA; NISHIJIMA; MATSUKATA, 1995). No entanto, processos onde radicais livres hidroxila são gerados *in situ*, conhecidos como processos oxidativos avançados (POA), têm despontado como uma tecnologia alternativa promissora.

Na literatura, são inúmeros os relatos de tratamentos de efluentes de natureza variada, como aqueles gerados pelas refinarias de petróleo, curtumes, indústrias têxteis e farmacêuticas, utilizando os POAs. Os POAs baseiam-se na formação de radicais hidroxilas ($\text{OH}\bullet$), agentes altamente oxidantes, que são capazes de degradar os contaminantes formando moléculas menores e menos poluentes ou mesmo mineralizá-los, transformando em CO_2 e água. Dentre os POAs, o processo Fenton e Foto-Fenton tem se destacado por ser possível obter radicais hidroxilas a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos, além da luz para o segundo processo.

Uma vez que a principal dificuldade de trabalhar com processo Fenton é a faixa de pH, novos estudos discutem o emprego de catalisadores que estejam presentes em fase sólida.

A maioria dos processos industriais usa carbono, materiais de alumina ou polímeros sintéticos para a imobilização de metais catalíticos, aumentando o número de estudos focando o uso de biopolímeros como suporte (WEI et al., 2004). Muitos materiais de origem biológica, incluindo alginato, gelatina, lã, celulose e quitosana, são estudados para aplicações em uma grande diversidade de reações como oxidação, hidrogenação, epoxidação, e assim por diante.

A aplicação de quitosana vem sendo feita com sucesso em variados estudos. Entre eles, pode-se citar a hidrogenação catalítica de nitro-compostos orgânicos na água, sendo utilizada para tal fim fibras ocas de quitosana (GUIBAL, 2004; GUIBAL, 2005). Bem como a remoção de fenol de soluções aquosas utilizando o mesmo biopolímero (CHAVITA, 2010), além de ser empregada como adsorvente de uma grande variedade de subprodutos, entre eles de íons metálicos e corantes.

A quitosana é um polissacarídeo de cadeia linear, catiônico, que ocorre naturalmente ou pode ser obtido por desacetilação da quitina (GUIBAL, 2004). A presença das unidades amino e acetamida na cadeia polimérica contribui para a heterogeneidade do polímero. Os grupos amino são fortemente reativos, em razão da presença dos pares eletrônicos livres no átomo de nitrogênio. Contudo, os grupos amino são facilmente protonados em solução ácida. Por essa razão, a protonação desses grupos pode causar uma atração eletrostática de compostos aniônicos, incluindo ânions metálicos ou corantes aniônicos (JUANG; WU; TSENG, 2001; GUIBAL, 2004).

Muitos trabalhos reportam a utilização de quitosana como adsorvente de efluentes têxteis (NGAH; TEONGA; HANAFIAH, 2011; WONG et al., 2004), bem como a deposição deste biopolímero com metais, tornando-o um material híbrido, a fim de aumentar a eficiência catalítica e por consequência a remoção de contaminantes do meio aquoso (LEE; LEE, 2010; WANG et al., 2012; SOUZA; ZAMORA; ZAWADZKI, 2010).

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânico são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Essa grande versatilidade associada às suas propriedades ópticas faz com que esses materiais

se apresentem com um grande potencial em diferentes aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos, aplicações ópticas, biomateriais, em catálise, revestimentos, aplicações cromatográficas, preparação de membranas e materiais compósitos (JOSÉ; PRADO, 2005).

Portanto, neste trabalho, objetivou-se o preparo de catalisadores baseados em Fe^0 e Fe_2O_3 depositado em quitosana, bem como a avaliação da capacidade catalítica desse material frente ao processo avançado de oxidação Fenton heterogêneo. Já os objetivos específicos foram a síntese do catalisador híbrido, caracterização dos materiais obtidos por diversas técnicas, quanto às propriedades químicas, texturais e morfológicas, além da avaliação da capacidade catalítica dos catalisadores em processos oxidativos frente ao corante vermelho reativo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Contaminação ambiental

A poluição ambiental pode ser apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. A poluição causada pelo lançamento de poluentes no meio ambiente, de uma forma geral, causa preocupação. Entretanto, é atribuída maior atenção à poluição das águas, um dos recursos naturais mais importantes da Terra, a qual é imprescindível para a geração e à manutenção de todas as formas de vida.

No início do século 21, a humanidade se deparou com o problema da escassez de água como uma ameaça para a saúde humana e a vida do planeta (BRITTO; RANGEL, 2008). A falta de água afeta mais que 40% da população mundial, e são estimados que mais de 25% da população mundial sofra de problemas de saúde, ou de higiene (TITUS et al., 2004).

Dentre as várias fontes de contaminação dos recursos hídricos, os processos industriais e agrícolas contribuem significativamente, em razão da grande geração de efluentes com grande carga poluente.

Dentro desse contexto, destacam-se as indústrias têxteis, as quais estão entre as mais importantes do setor industrial brasileiro, sendo um dos segmentos que mais consome água durante sua atividade (HASSEMER; SENS, 2002).

Como a legislação ambiental e os padrões de qualidade de saúde tornam-se cada vez mais restritivos, surgem demandas para a definição de estratégias para o desenvolvimento de tecnologias limpas, melhoria dos processos existentes e desenvolvimento de sistemas industriais fechados de purificação e reciclagem de água (BARRAULT et al., 2000; CENTI et al.,

2002). Com essas ações, pretende-se buscar soluções para os problemas estabelecidos e se antecipar com relação a novas fontes poluidoras.

2.2 Corantes

Corantes são produtos químicos normalmente aplicados em solução, os quais se fixam de alguma forma em um substrato. Segundo Guaratini e Zanoni (2000), até metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de produtos naturais como folhas, flores, frutos de várias plantas e substâncias extraídas de animais. A indústria de corantes teve início no século XVI na Europa, tendo como o seu primeiro corante sintético desenvolvido apenas em 1856 por William Henry Perkin, na Inglaterra. Os corantes são compostos orgânicos que se fixam a um substrato com o objetivo de lhe conferir uma determinada cor.

De acordo com Carreira (2006), os corantes sintéticos possuem características vantajosas quanto à eficácia da sua função, isto é, apresentam propriedades tais como: estabilidade à luz, distribuição uniforme, alto grau de fixação e resistência ao processo de lavagem.

As indústrias de couro, em conjunto com as indústrias têxteis, são exemplos de atividades produtivas responsáveis pela contaminação de águas naturais. Isso se deve ao fato de que essas atividades produzem uma grande quantidade de efluentes provenientes de tingimentos com corantes reativos que não são considerados tóxicos, mas podem sofrer uma degradação parcial biológica ou provocada por outras formas de tratamento, fazendo com que as moléculas parcialmente degradadas se liguem a outras moléculas, levando à formação de compostos muito mais tóxicos que os corantes originais (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009).

Além disso, de acordo com Aksu (2005), os problemas associados à presença de corantes têxteis em efluentes geram preocupação, pois os despejos

industriais têxteis, quando lançados no ambiente sem tratamento prévio, são altamente tóxicos à vida aquática e reduzem a transparência de água, afetando o processo de fotossíntese e diminuindo a concentração de oxigênio dissolvido que é essencial a biota aquática.

São coloridos, em razão da presença de grupos cromóforos tais como nitro, azo, carbonila, antraquinona, entre outros (HAO; KIM; CHIANG, 2000). Além dessas substâncias, a cor requer também a presença de grupos doadores e receptores de elétrons, responsáveis pela fixação dos corantes ao material, conhecidos como auxocromos. Algumas estruturas características são apresentadas na Figura 1, cujos grupamentos cromóforos estão em destaque.

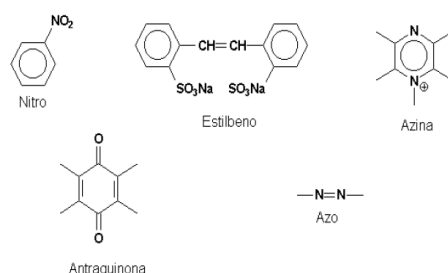


Figura 1 Representação de algumas unidades estruturais dos corantes

Em virtude da alta demanda, milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Entretanto, estima-se que apenas aproximadamente 2000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000).

No entanto, a principal classe de corantes utilizados pela indústria química são os corantes reativos. Esses corantes também são chamados de azocorantes, pelo fato de apresentarem, em sua estrutura, pelo menos um

grupamento azo (-N=N-), responsável pela cor do tingimento da fibra (ASPLAND, 1992).

Além disso, os azocorantes possuem em sua estrutura grupos sulfônicos solubilizantes e grupos reativos que, quando aplicados a fibras celulósicas sob condições alcalinas, são capazes de reagir com as mesmas formando ligações covalentes entre o corante e a fibra.

Tais corantes, entretanto, apresentam um baixo grau de fixação nas fibras, sendo, em boa parte, arrastados nas águas de lavagem, conferindo ao efluente final uma forte coloração. Estima-se que cerca de 50% dos corantes reativos aplicados no processo de tingimento são descartados nas águas residuárias, aumentando a Demanda Química de Oxigênio (DQO), a não biodegradabilidade e a cor do efluente (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2005).

O corante vermelho reativo está incluído na família dos azocorantes, sendo extensivamente utilizado no tingimento de fibras têxteis. Vem se destacando, em razão da sua complexa estrutura, a qual apresenta três grupos sulfônicos e um grupo sulfato-etil-sulfônico, que o torna solúvel em soluções aquosas, Figura 2. Possui massa molecular de $984,82 \text{ gmol}^{-1}$ e fórmula molecular $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_{16}\text{S}_5\text{Na}_4\text{Cl}$.

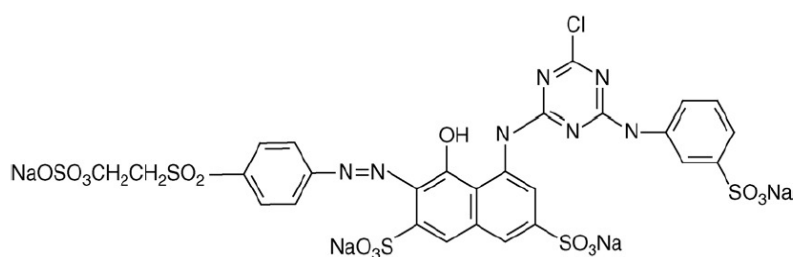


Figura 2 Fórmula estrutural do corante vermelho reativo

Alguns pesquisadores estudam tratamentos para remoção do corante vermelho reativo de solução aquosa conforme relatado a seguir.

Bansal e Sud (2013) avaliaram a degradação do corante comercial vermelho reativo 35 por reação fotocatalítica. Os experimentos foram realizados em um fotoreator, com 4 lâmpadas UV, sob agitação constante. Diferentes concentrações de óxido de titânio (catalisador) e pH foram avaliadas. Neste estudo, foi observado que com o aumento da dosagem de catalisador há um aumento na eficiência da degradação e uma porcentagem de descoloração de 100% pode ser alcançada em pH 4.

Chunhua Cao e colaboradores (2013) estudaram a degradação do corante vermelho reativo brilhante, onde 60mg do fotocatalisador foi colocado em contato com 100 mL de solução do corante 50 mgL^{-1} , sob agitação constante, em um reator de quartzo constituída de uma lâmpada de tungstênio-halogênio. Os parâmetros observados foram concentração inicial do corante, pH, quantidade de fotocatalisador. O pH da solução influenciou fortemente o processo de descoloração, sendo ótimo na faixa de pH ácido. Foi observado que a taxa de descoloração fotocatalítica é maior quando a concentração inicial de corante é menor e quanto maior a quantidade de fotocatalisador maior a porcentagem de descoloração. Yaman, Gündüz e Dükkanc (2012) estudaram a degradação oxidativa de vermelho reativo por zeólita ZSM-5 por meio da reação de fenton-like. A maior atividade (97% de descoloração e 52% redução da demanda química de oxigênio) em um pH inicial de 3.5 foi conseguida pelo catalisador preparado com uma proporção de silício/alumínio de 42 na zeólita.

Por fim, Yao et al. (2013) avaliaram a capacidade de remoção de vários corantes, dentre eles o vermelho reativo, na presença de um catalisador constituído de fibras de carbono ativado suportado em íons férricos. Experiências sobre a oxidação catalítica de corantes foram realizadas numa proveta de vidro de 150 ml, utilizando um volume de reação de 100 mL.

Parâmetro como pH, temperatura e diferentes corantes foram avaliados. A mistura de reação foi composta, pelo corante (50 μM), Fe@ACFs (5g/L) ou ACFs (5g/L) e H_2O_2 (30 mM), seguido por um ajustamento do pH com uma solução aquosa diluída de NaOH ou HClO_4 . Em determinados intervalos de tempo, a eficiência de descoloração do corante foi determinada utilizando um espectrômetro de UV-vis. O sistema Fe@ACFs/ H_2O_2 alcançou taxas de remoção de 99,8 %, 92,4 %, 73,0 % e 67,6%. Esses resultados sugerem que o catalisador pode remover eficientemente os corantes sobre uma ampla gama de pH. O efeito da temperatura sobre a taxa de remoção foi investigado. Quando a temperatura aumentou de 30 a 60°C, a taxa de remoção após 30min aumentou de 92,3 % para 100 %. Esses resultados sugerem que a taxa de remoção aumenta com o aumento da temperatura. Na presença de Fe@ACFs e H_2O_2 , todos os corantes foram eficazmente removidos em 30 min, a taxas superiores a 98%. Estes resultados sugerem que o sistema Fe@ACFs/ H_2O_2 também pode remover corantes orgânicos mais comuns, tais como corantes ácidos, corantes reativos, corantes básicos, e assim por diante. A maioria dos processos utilizados para tratamento de corantes consiste nos Processos Oxidativos Avançados (POA) e têm em comum a geração do radical hidroxila livre ($\text{HO}\bullet$) e a sua utilização na oxidação de contaminantes presentes em efluentes e no solo.

2.3 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) são processos físico-químicos e compreendem uma série de tecnologias que têm em comum a participação de radicais livres, especialmente o radical hidroxila ($\text{OH}\bullet$), na oxidação de contaminantes presentes em matrizes de interesse ambiental. O conceito foi inicialmente estabelecido por Glaze, Kang e Chapin (1987), que

definiram os POAs como processos que envolvem a geração e uso de espécies transitórias, principalmente o radical hidroxila (HO•).

Trata-se de uma espécie de elevado poder oxidativo ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), que destrói inúmeros compostos orgânicos de maneira rápida e não-seletiva conduzindo à mineralização parcial ou completa do contaminante. Além disso, os radicais hidroxila podem modificar a estrutura química de compostos orgânicos recalcitrantes tornando-os compostos mais simples, de menor massa molar, menos tóxicos aos microrganismos e, conseqüentemente, com maior biodegradabilidade (GOGATE; PANDIT, 2004). Os POAs apresentam uma crescente importância em razão, fundamentalmente, da sua aplicabilidade a alguns casos específicos, como contaminantes não biodegradáveis como os corantes têxteis e organoclorados (COSTA, 2005).

Segundo Catalkaya e Kargi (2007), para que ocorra uma oxidação eficaz dos compostos orgânicos refratários, os radicais hidroxila devem ser gerados continuamente *in situ* por meio de reações química ou fotoquímicas. Os radicais hidroxila podem ser gerados por meio de reações envolvendo oxidantes fortes (como O_3 e H_2O_2), com ou sem radiação ultravioleta (UV) e semicondutores (como TiO_2 , ZnO) (Tabela 1).

Tabela 1 Classificação dos processos oxidativos avançados

Sistemas	Com irradiação	Sem irradiação
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
Homogêneo	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Foto-Fenton)	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton)
Heterogêneo	Semicondutor/UV Semicondutor/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Semicondutor/ H_2O_2

A eficiência na degradação de compostos refratários transformando-os em compostos biodegradáveis, o funcionamento em sinergia com outros processos; o forte poder oxidante, a cinética rápida da reação, a dispensa de pós tratamento e de disposição final, a potencial mineralização de contaminantes e, geralmente, a ausência de subprodutos se as quantidades certas de oxidantes forem utilizadas, o melhoramento das propriedades organolépticas da água tratada e, por fim, o consumo menor de energia que, conseqüentemente, leva a menores custos, tornam os POA o melhor tratamento de efluentes industriais atualmente (ARAÚJO, 2008).

[*1] Comentário: hífen

Será enfatizado, no decorrer desse trabalho, ao processo que envolve o uso do processo Fenton.

2.3.1 Processo Fenton

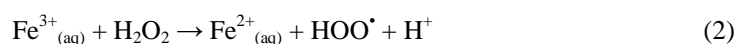
Em 1894, H. J. H. Fenton observou que a oxidação do ácido tartárico pelo peróxido de hidrogênio era catalisada na presença de íons ferrosos, tendo sido denominada como reagente de Fenton. Entretanto, a aplicação desse processo oxidativo para a destruição de compostos orgânicos só foi aplicada a partir do final da década de 1960 (BIDGA, 1995).

Embora a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ envolva uma complexa sequência de reações, o processo pode ser resumido como a geração de radical hidroxila, a partir da decomposição de H_2O_2 , catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}) em meio ácido (Equação 1).



Os radicais livres $\bullet\text{OH}$ podem, então atacar os compostos orgânicos presentes na água, levando à oxidação desses e produzindo CO_2 e H_2O .

O peróxido de hidrogênio é um oxidante forte aplicado no tratamento de diversos poluentes orgânicos. Porém, o uso de H_2O_2 sozinho não é eficiente, necessitando de um ativador que torne o processo satisfatório (BOZZI et al., 2003; CHAN; CHU, 2003; NEYENS; BAEYENS, 2003;). Assim, tanto sais ferrosos quanto férricos são eficientes. Embora possível, a reação de decomposição do peróxido catalisada por Fe^{3+} apresenta uma velocidade de decomposição do peróxido muito menor (Equação 2, $k=0,02 \text{ mil}^{-1}\text{s}^{-1}$) quando comparada à reação em que Fe^{2+} atua como promotor (Equação 3, $k=76 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$) (CHEN; PIGNATELLO, 1997), apresentando, assim, uma eficiência na oxidação de compostos orgânicos bastante reduzida.



Segundo Neyens e Baeyens (2003), os íons ferrosos (Fe^{2+}) iniciam e catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), resultando na geração dos (HO^\bullet). A formação desses (HO^\bullet) envolve uma sequência de reações complexas em solução aquosa.

Embora possa mineralizar vários compostos orgânicos, o sistema Fenton clássico também apresenta algumas desvantagens. Nesse tipo de sistema, o pH do meio influencia a extensão da oxidação, sendo que o pH ótimo de operação do sistema Fenton é próximo a 3. Neste pH, evita-se que os íons ferro sejam precipitados na forma de hidróxidos. Para se ajustar o pH do meio a 3, são utilizados grandes volumes de ácido, normalmente ácido sulfúrico. Assim, antes desse sistema ser descartado, são realizadas neutralizações com uma base, como NaOH, levando à formação de grandes quantidades de resíduo (lodo), que também deverão ser descartados (VIEIRA, 2004). Essa dificuldade pode ser

contornada, utilizando espécies imobilizadas de ferro (FENG; NANSHENG; HELIN, 2000), caracterizando, assim, o processo Fenton heterogêneo.

2.3.1.1 Fenton Heterogêneo

A utilização de complexos orgânicos de ferro vem sendo empregado em reações do tipo Fenton e tem sido destacada como vantajosa por alguns autores.

Nesse processo, ocorre a geração de radicais hidroxilas, por meio da ativação de H_2O_2 por ferro, presente em uma matriz sólida. O desenvolvimento de sistemas do tipo Fenton heterogêneo apresenta vantagens em relação aos sistemas Fenton homogêneos. Algumas são:

- a) Sistemas que facilitam todas as operações no tratamento dos efluentes como: carga/descarga, limpeza e reciclo dos tanques/reatores;
- b) operam em pH neutro, não necessitando das etapas de acidificação para pH = 3 e posterior neutralização, evitando, assim, a geração de lodo;
- c) o sistema pode ser reciclado/regenerado;
- d) como sistema catalítico, são requeridas apenas pequenas quantidades dos promotores à base de ferro.

O processo Fenton Heterogêneo foi patenteado com o nome de IROX por Lin e Gurol (1998), eles consideram que o mecanismo do processo Fenton heterogêneo envolve uma complexa série de reações na superfície do catalisador produzindo radicais $HO\cdot$ e $HO_2\cdot$.

Nos processos heterogêneos, a principal função do metal na superfície é o processo de transferência de elétrons.

O sistema Fenton heterogêneo tem sido utilizado no tratamento de contaminantes orgânicos em meio aquoso, utilizando como catalisador zeólitas

(GONZALEZ-OLMOS et al., 2011; SALINAS-HERNANDEZ; DIAZ-NAVA; SOLACHE-RIOS, 2012), carvão ativado (CASTRO et al., 2009), nanopartículas magnéticas (XU; WANG, 2012), argila pilarizada (CATRINESCU et al., 2012; GALEANO; VICENTE; GIL, 2011) e matrizes poliméricas (SOUZA, 2009; KIWI et al., 2002).

2.3.1.2 Processos de degradação utilizando Ferro metálico e óxido de ferro

Segundo Daí et al. (2006), metais de valência zero são utilizados na degradação redutiva de substâncias de interesse ambiental. Durante os últimos anos, o ferro metálico tem ganhado popularidade com um tratamento opcional para a remediação de compostos químicos antropogênicos, pelo seu baixo custo, eficiência e não toxicidade.

Trata-se de um agente de elevado poder redutivo ($E^0_{\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}} -0,440\text{V}$), de baixo custo e fácil aquisição, que tem sido recentemente reportado em vários estudos relacionados com a degradação de compostos orgânicos de relevância.

O processo de Fenton clássico, como foi relatado antes, caracteriza-se pela reação aquosa de Fe^{2+} com H_2O_2 para gerar radicais hidroxilas, que, em seguida, degradam os poluentes orgânicos recalcitrantes. A aplicação desse processo é limitada pela quantidade de íons ferrosos em solução e a capacidade do sistema para regenerar os íons ferrosos. As recentes pesquisas centram-se na geração de radicais hidroxilas que diferem do processo Fenton clássico, uma vez que utilizam ferro metálico de valência zero. Essa aplicação é referida como Processo Fenton Avançado (PFA), que utiliza superfícies metálicas de ferro para gerar Fe^{2+} e dá origem a reações potentes do tipo Fenton. O Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} na presença de agentes oxidantes. A redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} é mais rápida na superfície do ferro em comparação com o processo de Fenton homogênea como se mostra na equação (4). Esses fatores atribuem o potencial

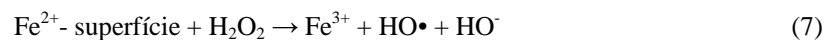
de aplicação para processo Fenton modificado (DEVI et al., 2009; BERMER et al., 2006).



As diversas reações que ocorrem entre $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com H_2O_2 são ilustradas como se segue (equações 5 a 14). Catalisadores de ferro sofrem oxidação em pH ácido para dar íon ferroso (Fe^{2+}):



Ferro reage com H_2O_2 para dar íons Fe^{2+} , que se encontram parcialmente adsorvidas sobre a superfície de ferro, o qual em reação com H_2O_2 gera radicais hidroxilas.



Ferro reage com oxidantes, gerando íons Fe^{2+} que difundem no seio da solução.



O Fe^{2+} produzido reage com o oxidante para gerar radicais livres. Durante esse processo Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} .



Íons férricos (Fe^{3+}) assim formados podem reagir com a água ou com H_2O_2 , da seguinte forma:

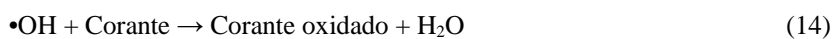
- a) Íons Fe^{3+} reagem com água para formar complexo de hidróxido, que na irradiação UV gera Fe^{2+} e radicais hidroxilas.



- b) Fe^{3+} reage com H_2O_2 para geração de Fe^{2+} e radicais hidroperóxidos. O radical formado tem a capacidade de reduzir os íons Fe^{3+} a Fe^{2+} .



Por fim, ocorre oxidação do corante pelos radicais hidroxilas formados:



Além disso, estudos combinando ferro metálico e óxido de ferro foram realizados a fim de aumentar a atividade de degradação de compostos orgânicos, uma vez que o óxido funciona como fonte direta de íons ferrosos (MOURA et

al., 2005; TRATNYEK et al., 2001). A hematita, Fe_2O_3 , apresenta várias características importantes para uma reação tipo-Fenton, por exemplo (i) contém Fe^{3+} , que pode catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio, (ii) íons ferroso (Fe^{2+}) podem ser produzidos a partir de uma ligação entre os íons férrico (Fe^{3+}) do óxido e produtos intermediários da reação de oxidação, (iii) substituição isoestrutural de ferro por diferentes metais de transição pode ajustar as propriedades físico-químicas das hematitas para produzir sistemas mais ativos e (iv) a abundância e baixo custo.

Apesar da maioria dos estudos de degradação de moléculas orgânicas por Fe^0 , focarem em mecanismos redutivos, partículas de Fe^0 também podem ser usadas para iniciar reações oxidativas. No trabalho de Devi, Raju e Kumar (2009), os pesquisadores verificaram a foto degradação de alaranjado de metila por processo Fenton, por meio da influência de vários parâmetros como, quantidade de ferro, concentração e quantidade de peróxido de hidrogênio, concentração do corante e pH. Dessa forma, os autores sugeriram um mecanismo de degradação para esse sistema, onde Fe^0 é facilmente oxidado a Fe^{2+} , na presença de íons oxidantes. Souza, Peralta-Zamorra e Zawadzki (2005) reportaram em seu trabalho um estudo de degradação de corantes têxteis, utilizando um sistema que combina peróxido de hidrogênio e ferro metálico, empregando-se lâ de aço comercial como única fonte de ferro. Devi et al. (2009) pesquisaram o modelo cinético para a degradação de vermelho de alizarina S por processo Foto-Fenton avançado, utilizando ferro metálico de valência zero como catalisador, obtiveram uma porcentagem de descoloração de 100% em apenas 16 minutos. Shafieiyoun et al. (2012) examinaram o efeito de nanopartículas de Fe^0 para tratamento de lixiviados de aterro sanitário via processo Fenton, cerca de 87% da quantidade de compostos orgânicos presentes na água foi reduzida em uma hora. No trabalho de Moura et al. (2005), um novo sistema Fenton heterogêneo, baseado em compósitos $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ foi descrito, obtendo uma alta

atividade para degradação de azul de metileno. Essa elevada atividade foi discutida em termos de uma reação de Fe^0 com espécies de Fe^{3+} para formar espécies reduzidas, tais como Fe^{2+} que podem ativar H_2O_2 . Propõe-se também que esse processo de redução pode ocorrer por meio de uma transferência de elétrons de Fe^0 para reduzir Fe^{3+} na superfície em compósitos com boa interface metal-óxido durante a reação Fenton. Essa redução permitiria regenerar as espécies ativas Fe^{2+} na superfície de óxido e produzir um sistema Fenton altamente ativo.

A combinação de materiais orgânicos/ inorgânicos a fim de se obter um material híbrido tem-se destacado como uma combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais para posterior aplicação em catálise (DARAEI et al., 2013; SOUZA; PERALTA-ZAMORA; ZAWADZKI, 2008).

2.4 Materiais Híbridos

Segundo José e Prado (2005), as mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Normalmente, as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única substância. Os materiais híbridos combinam as vantagens de polímeros orgânicos (flexibilidade, leveza, e alta resistência a impactos) com materiais inorgânicos (altas resistências mecânica e química e estabilidade térmica) (MAMMERI et

al., 2005). Essa grande versatilidade associada às suas propriedades ópticas faz com que esses materiais se apresentem com um grande potencial em diferentes aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos, aplicações ópticas, biomateriais, em catálise, revestimentos, aplicações cromatográficas, preparação de membranas e materiais compósitos (JOSÉ; PRADO, 2005). Os tipos de aplicação dependem das propriedades e funcionalidade dos materiais, que são determinados pela sua composição química, bem como parâmetros estruturais e morfológicos (FAHMI et al., 2009). Essas propriedades não dependem apenas das propriedades das fases individuais dos componentes, mas também na sua interação, morfologia do polímero e propriedades interfaciais com o outro componente (ZULFIKAR et al., 2007).

As propriedades mecânicas, coesivas, adesivas, elétricas, óticas, fotoquímicas, catalíticas e magnéticas desses novos materiais híbridos são muitas vezes uma combinação sinérgica ou totalmente novas em relação aos seus componentes individuais. Além disso, a possibilidade de controlar a forma, morfologia e estrutura das fases em escala nanométrica constituem uma vantagem adicional (PYUN; MATYJASZEWSKI, 2001).

A incorporação de materiais inorgânicos em materiais poliméricos é muito interessante, uma vez que a funcionalidade, composição e dimensão dessas macromoléculas permitem projetar propriedades específicas no material híbrido resultante, o que abre novas possibilidades de aplicações potenciais para o híbrido. Maior flexibilidade pode ser adquirida pela incorporação do material polimérico na matriz inorgânica. Novas propriedades eletrônicas, como condutividade, propriedade redox etc, podem ser obtidas pela introdução de polímeros condutores.

O rápido desenvolvimento das técnicas de síntese de materiais torna possível a introdução de várias funcionalidades em um único catalisador. Muito recentemente nanopartículas metálicas de materiais híbrido orgânico-inorgânico

abrem a possibilidade de combinar metais com compostos orgânicos funcionais (CORMA; GARCIA, 2006; BUDRONI; CORMA, 2006; ZAMBOULIS et al., 2011).

Zhao et al. (2010) avaliaram a capacidade de degradação do híbrido quitosana-TiO₂ para o corante alaranjado de metila em um sistema fotocatalítico, na presença ou não de íons metálicos como níquel e prata. Eles observaram que o híbrido pode não somente degradar o corante como adsorver simultaneamente íons metálicos, aumentando a porcentagem de degradação em torno de 15%.

No trabalho de Souza, Peralta-Zamora e Zawadzki (2008), processos Fenton e Foto-Fenton para a degradação de corantes têxteis, foram investigados por meio de ferro (II) imobilizada em esferas de alginato. O processo de Fenton foi utilizado para avaliar a eficiência da degradação de corantes reativos e esse procedimento mostrou um efeito de baixa degradação. A associação de luz visível artificial ou radiação solar no processo de Foto-Fenton mostrou razões de degradação de 70 e 80%, respectivamente, em 45 min.

A degradação de tricloroetileno (TCE) por uma reação de Fenton modificado foi investigada em solução aquosa por Lee e Lee (2010), quando eles observaram que a reação de Fenton pode ser significativamente aumentada na presença de Fe (II) complexado em quitosana reticulada com glutaraldeído (GLA). Quantidade significativa de TCE (95 %) foi degradada na reação de Fenton modificado, enquanto nenhuma degradação foi observada em reação clássica de Fenton, a pH neutro. Vários fatores como concentração de Fe (II) e H₂O₂, pH e quantidade de catalisador foram avaliados.

2.5 Quitosana

A quitina, denominação usual para o polímero β -(1-4) 2-acetamido-2-deoxi-Dglicose (N-acetilglicosamina), que é o precursor direto da quitosana

(Figura 3), foi descoberta em cogumelos pelo professor francês Henri Braconnot, em 1811, recebendo, então, a denominação inicial de fungina. O nome quitina foi dado por Odier, em 1823, quando esta foi isolada de insetos. Somente em 1843, Payen descobriu que a quitina continha nitrogênio em sua estrutura (QUEIROZ, 2009). A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose, sendo o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos. Contudo, torna-se o polissacarídeo mais abundante quando se trata de um polímero que apresenta na sua estrutura, grupamentos nitrogenados.

A quitosana, principal derivado da quitina, é produzida por uma reação de desacetilação, normalmente por meio de um processo de alcalinização sob altas temperaturas. Esse processo, geralmente, é conduzido com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio sob condições heterogêneas. Durante a reação de desacetilação, os grupamentos acetamido ($-\text{NHCOCH}_3$) da quitina, são transformados em graus variados em grupos amino ($-\text{NH}_2$), dando origem à quitosana (ANTONINO, 2007). O biopolímero é considerado quitosana quando o grau de desacetilação for superior a 50%.

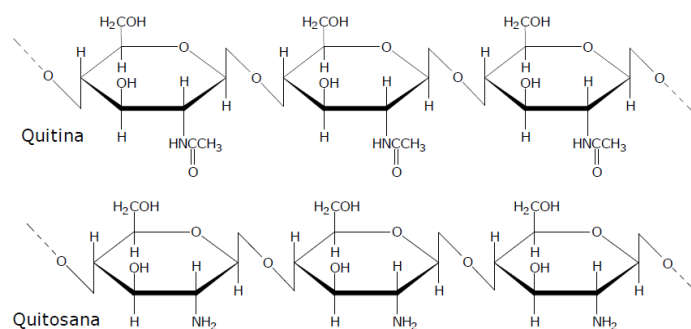


Figura 3 Estruturas da quitina e quitosana

É um produto natural, de baixo custo, renovável e biodegradável, de grande importância econômica e ambiental, pois as carapaças de crustáceos são resíduos abundantes e rejeitados pela indústria pesqueira que, em muitos casos, consideram-nas como lixo poluente. O aproveitamento desses resíduos para a produção de quitosana reduz o impacto ambiental causado pelo seu acúmulo nos locais onde é gerado ou estocado, proporcionando mais uma fonte de renda. Além disso, possuem outras vantagens e características que as fazem excelentes materiais para usos industriais diversos, tais como sua não toxicidade, biocompatibilidade, biodegradação, polifuncionalidade, alta reatividade química, quiralidade, capacidades de quelação e adsorção (CRINI; BADOT, 2008).

Com relação à solubilidade da quitosana, pode-se salientar que esse composto é geralmente insolúvel em soluções aquosas cujo pH esteja próximo de 7 ou acima deste, porém, em soluções mais ácidas, com pH abaixo de 5, esse biopolímero começa a apresentar uma leve solubilidade, em decorrência da protonação dos grupos amino que aparecem na cadeia polimérica.

Segundo Antonino (2007) várias companhias produzem quitina e quitosana em escala comercial, a maioria delas localizadas no Japão, onde mais de 100 bilhões de toneladas de quitosana são produzidas anualmente, uma quantidade que corresponde a 90% da quitosana produzida no mundo (aproximadamente 4 trilhões de toneladas por ano). De acordo com Craveiro (2011), infelizmente a produção brasileira é muito pequena e voltada para suprir a demanda de indústrias de produtos para a redução de peso, o mercado está sendo suprido por importações, notadamente da China. O potencial do Brasil para produção de quitosana, com os resíduos atuais da carcinicultura, pode chegar a 600 toneladas, que seriam suficientes para atender ao mercado local e permitir exportação.

O interesse no biopolímero quitosana tem crescido, decorrente de diversas razões como as citadas em (BLONDET; VINCENT; GUIBAL, 2008):

eficiência elevada para captação de metal, versatilidade química e versatilidade física (HUANG; LI; GUO, 2005). A possibilidade de condicionar quitosana em diferentes formas, tais como grânulos de gel, fibras, membranas e fibras ocas são de grande interesse para a concepção de novos processos (GUIBAL; VICENTE, 2004).

A maioria dos processos industriais usa carbono, materiais de alumina ou polímeros sintéticos para a imobilização de metais catalíticos, aumentando o número de estudos focando o uso de biopolímeros como suporte (GUIBAL; VINCENT; PEIRANO, 2007). Muitos materiais de origem biológica, incluindo alginato (WEI et al., 2004), gelatina (ZHENG; WANG, 2012), lã (HE et al., 2003), celulose (REDDY et al., 2006) e quitosana (HUANG et al., 2002; GUIBAL, 2005; HUANG; LI; GUO, 2005), vêm sendo estudados para aplicações em uma grande diversidade de reações como oxidação, hidrogenação, epoxidação, e assim por diante.

Dentre os vários trabalhos que relatam a utilização de materiais poliméricos para a imobilização de ferro, a membrana de Nafion® (Figura 10) tem sido bastante relatada (KIWI et al., 2002; SABHI; KIWI, 2001; MALETZKY; BAUER, 1999) e, segundo Kiwi et. (2002), o sistema Foto-Fenton utilizando Fe-Nafion promove uma completa degradação de compostos recalcitrantes em pequeno tempo de tratamento. Embora a membrana de Nafion seja uma eficiente alternativa para a imobilização do íon, seu uso passa a ser inadequado uma vez que possui um custo muito elevado, tornando a sua utilização inviável (LIU; YOU; CHEN, 2009). Por esse motivo, o estudo de novos materiais contendo grupos que permitam a imobilização de Fe^{2+} e ou Fe^{3+} , por meio de atração eletrostática ou de ligação química iônica, passa a ser de grande importância.

De acordo com Rinaudo (2006), para formação de filmes finos a partir de soluções de quitosana, a sua solubilidade é normalmente investigada

dissolvendo-a em ácido acético (1% ou $0,1 \text{ molL}^{-1}$). De fato, a solubilidade é um parâmetro difícil de ser controlado e está relacionada diretamente com a desacetilação, a concentração iônica, pH, natureza do ácido usado para a protonação e a distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia, bem como, das condições de extração e secagem do polissacarídeo.

2.6 Filmes Finos

O tratamento de superfícies por meio da deposição de filmes finos faz parte da ciência que estuda novos materiais. Filmes finos são películas delgadas de um determinado material que é depositado em um substrato. A espessura desses filmes, normalmente, vai desde poucos angstroms (10^{-10} m) até alguns micrômetros. Porém, não é apenas a espessura que determina se um revestimento é ou não um filme fino, mas sim a razão entre espessura do filme e a espessura do substrato.

2.7 Técnicas de deposição

Originalmente, podiam-se dividir as diferentes técnicas de deposição em dois grupos: deposição física (PVD) e deposição química (CVD) de vapor. O primeiro tipo utiliza câmaras de alto vácuo e consiste em depositar o material que irá compor o filme fino, levando-o desde a fonte até o substrato, enquanto que, no segundo caso, a geração do filme se dá por meio de uma reação química nas proximidades do substrato. Nesse caso, não é preciso utilizar câmaras de vácuo, porém é necessária uma temperatura elevada para gerar o filme fino no substrato (HÜBLER, 1994).

Dentre inúmeras técnicas de deposição, destaca-se a técnica de desbastamento iônico, conhecido como sputtering. Essa técnica será discutida adiante, porém uma análise completa das várias técnicas de deposição existentes pode ser encontrada em Bunshad (1982), Holland (1985), Mattox (1998), Schuegraf (1988) e Stuart (1983).

Nas últimas décadas, os processos de sputtering tornaram-se bastante empregados na produção de filmes finos (espessura <100nm) e ultra-finos (<10nm) nas indústrias, em especial na microeletrônica, e também nos laboratórios de pesquisa científica em todo mundo.

A origem do fenômeno de sputtering encontra-se na interação entre íons positivos gerados por uma descarga elétrica em gás inerte contido em uma câmara à baixa pressão (plasma), e átomos ou moléculas da superfície de um material sólido que compõe o que chamamos de alvo. O processo de ejeção do material é o que consiste essencialmente no fenômeno de sputtering, e ocorre como resultado da transferência de momentum entre os íons incidentes e os átomos do material atingido. Os átomos ejetados em direções aleatórias percorrem, inclusive o espaço existente entre o alvo e o substrato, onde se depositam formando o filme (SOUZA, 2007).

Tudo que foi mencionado até agora diz respeito à DC sputtering, conhecido como diodo sputtering.

Para haver sputtering, Figura 4, o alvo deve estar em um potencial negativo para que os íons sejam acelerados e promovam o desbaste, uma vez que o argônio não forma íons negativos. Para gerar esse potencial negativo, fontes de energia de corrente contínua ligadas ao alvo precisam ter tensões correspondentes, na faixa de 500 a 5000V. Quando a pressão dentro da câmara é diminuída para valores de pressão de aproximadamente 1 Pascal, o efeito sputtering começa a ser detectado. Se a descarga é autossustentável, tem-se a formação do plasma, que é um espaço de cargas que consiste em um número

significativo e igual de elétrons e íons positivos, ou seja, é eletricamente neutro (TENTARDINI, 2004).

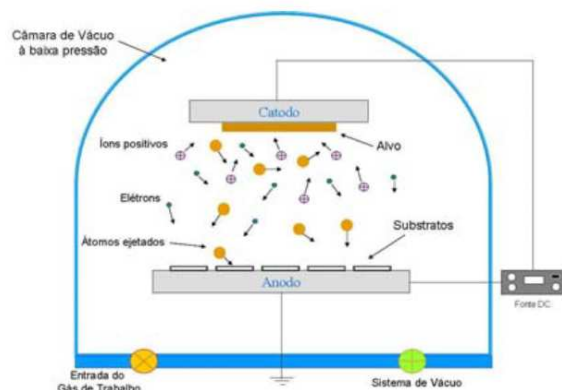


Figura 4 Representação esquemática do arranjo utilizado para DC-*sputtering*

Fonte: SOUZA, 2007

As técnicas de deposição assistidas por plasma são utilizadas, basicamente em razão de dois fatores: o grande poder de ionizar átomos e moléculas por meio dos elétrons do plasma, possibilitando o rompimento de ligações químicas de moléculas estáveis, como o N_2 ; e a capacidade de gerar e acelerar íons na direção do alvo, causando assim um sputtering mais efetivo.

2.8 Técnicas de caracterização: Fundamentos teóricos de espectroscopia Mössbauer e XPS

A espectroscopia Mössbauer é baseada no chamado efeito Mössbauer. Nesta técnica uma fonte radioativa adequada é utilizada para emitir radiação gama, que por sua vez pode ser absorvida por núcleos específicos presentes na amostra. No caso do ferro, por exemplo, uma fonte de ^{57}Co , ao decair para ^{57}Fe emite, entre outras, radiação com energia de 14,4 keV (FABRIS; COEY, 2002).

Essa radiação pode ser absorvida por núcleos de ^{57}Fe presentes na amostra. A intensidade da absorção observada depende da porcentagem e da abundância isotópica do núcleo absorvedor (MARGULIES; EHRMAN, 1961; MARGULIES; DEBRUNNER; FRAUENFELDER, 1963). Já a espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) é uma técnica sensível ao estado das superfícies. Os átomos superficiais das amostras são excitados com fontes de raios-X, utilizando-se as linhas principais do Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,6 eV). Essas linhas são as mais intensas e freqüentemente as mais utilizadas, porque com essa energia é suficiente para excitar pelo menos um fotoelétron ao nível de caroço de praticamente quase todos os elementos da tabela periódica (BRIGGS, 1998). De acordo com o modelo atômico, os elétrons de um átomo existem em níveis bem definidos em energia, característicos de cada elemento (CASTRO et al., 2000).

2.9 Química Computacional

Com o avanço e sofisticação da informática nos últimos anos grande quantidade de informações tem sido cada vez mais rapidamente processada, e, com o auxílio de novas ferramentas e metodologias computacionais resultados melhores e mais precisos vêm sendo obtidos na tentativa de simular uma variedade de parâmetros químicos e correlatos. O tratamento teórico de materiais, alvo de inúmeras pesquisas no decorrer dos últimos anos, tem um aspecto fundamental em ciências e engenharia de materiais, sobretudo pelo crescente progresso tecnológico. A teoria é voltada para modelar estruturas e propriedades, utilizando os principais princípios da Física e da Química do estado sólido, auxiliando o desenvolvimento de novos materiais e aplicações, tais como catalisadores, células solares, capacitores, sensores de gases, memórias entre outros (LÁZARO et al., 2005).

Os métodos da química quântica mais utilizados para investigar sistemas moleculares baseiam-se na resolução da equação de Schrödinger independente do tempo, empregando aproximações como o método *ab initio* de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) ou fundamentam-se nas relações entre as propriedades dos sistemas com a densidade eletrônica, como a teoria do funcional da densidade (DFT) (PINTO, 2007).

A teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory, DFT) é um dos métodos mais utilizados nos dias de hoje para cálculos de estrutura eletrônica. Essa teoria teve sua formação em um artigo escrito por P. Hohenberg e Kohn, em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964) e valeu, a este último, o prêmio Nobel de Química, em 1998. Esses autores mostraram que, para um sistema quântico de muitos corpos, a densidade eletrônica tem um papel central: a densidade pode ser considerada como variável básica, isto é, todas as propriedades do estado fundamental do sistema podem ser consideradas como funcional único de densidade eletrônica.

A DFT também vem sendo utilizada com sucesso no estudo de sistemas químicos envolvendo metais de transição, agregados metálicos e compostos de coordenação com ligantes orgânicos, estudo esse que será realizado neste trabalho.

Sendo assim, motivados pelo propósito de propiciar uma correlação entre trabalhos teóricos e experimentais, acreditamos que a análise computacional, via métodos de estrutura eletrônica, possa auxiliar e fornecer informações relevantes que podem ser utilizadas como complemento àquelas obtidas por técnicas experimentais, proporcionando uma excelente oportunidade de intercâmbio entre a teoria e o experimento.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntese do filme de quitosana

O filme de quitosana foi preparado no Laboratório de Novos Materiais, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, pelo método de evaporação de solvente, por meio da dissolução do polímero em uma solução de ácido acético (3% v/v), para uma concentração final da solução polimérica 1% (m/v), sob agitação magnética por um período de 24 horas. Em seguida, filtração a vácuo foi aplicada para remoção de substâncias insolúveis. Após a filtração, a solução foi vertida em placas de vidro (30 x 25 cm), com um volume final em cada placa de 100 mL de solução. As placas foram colocadas em estufa, com uma temperatura constante de 50 °C, por um período de 24 horas para evaporação completa do solvente. Após total evaporação do solvente, uma solução de hidróxido de sódio 1molL^{-1} foi adicionada aos filmes, ainda dentro das placas, por um período de 24 horas, para completa remoção de resíduos ácidos. Após a reação alcalina, os filmes foram imersos em água destilada (2 Litros) para a eliminação do excesso de base. Após um período de 48 horas imersas em água destilada, os filmes (pura) foram submetidos a estiramento e secagem, a temperatura de 25 °C, por 24 horas.

3.2 Deposição de Fe^0 por DC sputtering

Um filme fino (20nm) de Fe^0 foi depositado sobre o substrato de quitosana por DC sputtering, usando o equipamento Sputtering Modelo A300. Uma pressão de 4×10^{-3} mbar foi utilizada antes da deposição.

Essa fase do trabalho foi realizada no Laboratório de Física Aplicada – CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear), sob orientação do Professor Waldemar Augusto de Almeida Macedo.

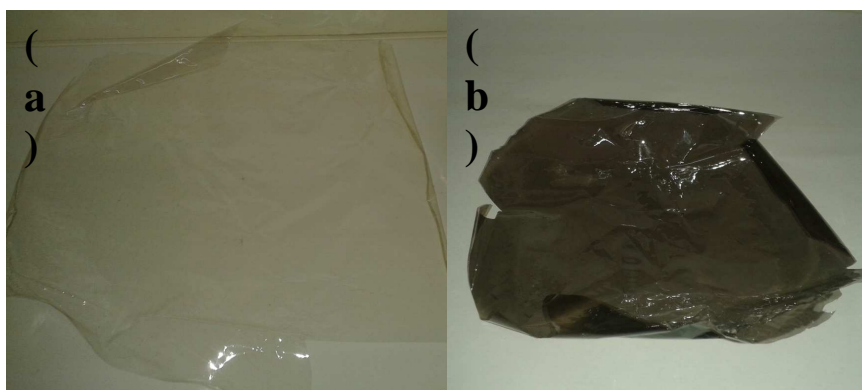


Figura 5 Filmes de quitosana pura - qpura (a) e filme de quitosan com filme de ferro $-qFe^0Fe_2O_3$ (b)

3.3 Técnicas de caracterização

Os cálculos teóricos foram realizados a fim de se obter a configuração mais provável para a interação entre a quitosana e o ferro.

3.3.1 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (IV)

Os materiais foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier, em um aparelho, IRAffinity-1 Shimadzu, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 8 cm^{-1} e 32 varreduras. Os espectros foram obtidos colocando-se os filmes diretamente dentro do equipamento, em um suporte apropriado.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), empregando um aparelho LEO EVO 40XVP e tensão de 25 kV. Inicialmente, as amostras foram depositadas em uma fita de carbono (dupla face) e, em seguida, foram cobertas por uma fina camada de ouro em um evaporador (Balzers SCD 050). A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia, localizado no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras.

3.3.3 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Os resultados de EDS foram obtidos, utilizando-se um aparelho EDS/INCA 350 com detector de raios X para microanálise (EDS) Oxford Instruments usando uma tensão de 15kV. A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia, localizado no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras.

3.3.4 Determinação do grau de desacetilação da quitosana

A percentagem GD dos filmes de quitosana pura e supotado com ferro foi determinada por titulação potenciométrica (BROUSSIGNAC, 1972). 20,0 mL de solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ foram adicionados em 0,02 g do filme de quitosana. Em seguida, a solução contendo o filme de quitosana com ferro permaneceu sob agitação durante 30 minutos, enquanto o de quitosana pura permaneceu em repouso por 24 horas à temperatura ambiente. Essas soluções foram tituladas com hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ empregando um titulador

automático Titrando 888 (Modelo Metrohm). A porcentagem de grupos amino livres na quitosana foi determinada pela equação 15.

$$\% GD = \frac{M(V2 - V1)161 \times 100}{W} \quad (15)$$

Em que:

M = concentração de NaOH (mol L⁻¹)

V1 = volume NaOH adicionado até o primeiro ponto de equivalência

V2 = volume NaOH adicionado até o segundo ponto de equivalência

W = massa da amostra (g)

161 = massa molar (g mol⁻¹) de uma unidade monomérica da quitosana.

3.3.5 Difractometria de raios-X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por DRX, utilizando um difratômetro de raios X da Rigaku Geigerflex, equipado com um monocromador de grafite e radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de 2° min⁻¹, usando a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de 5 a 50°. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-x (XPS)

A análise de XPS foi realizada no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons, LEFE em Araraquara-SP, utilizando-se um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV com pressão base do abaixo de 5x10⁻⁷Pa. A linha Mg K α foi utilizada ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador para espectros de alta resolução foi ajustada para 10 eV.

O ruído inelástico dos espectros C 1s, O 1s, N 1s, Fe 2p_{3/2}, foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição foi determinada pelas proporções relativas das áreas de picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield com uma precisão de $\pm 10\%$. Os espectros foram deconvolvidos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,2 e 2,1 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de $\pm 0,1$ eV.

3.3.7 Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer foi coletado a 298 K, por um espectrômetro convencional com aceleração constante, utilizando-se de ^{57}Co em matriz de Rh. Os deslocamentos isoméricos são expressos em relação ao $\alpha\text{-Fe}$ padrão, também usado para calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados, usando um programa numérico desenvolvido por Brand (1995), conhecido como "NORMOS". Essa análise foi obtida no Laboratório de Física Aplicada – CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear), sob orientação do Professor José Domingos Ardisson.

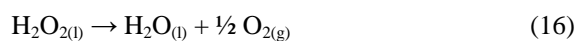
3.4 Testes catalíticos

Os testes de remoção de cor Fenton foram feitos utilizando-se o corante Vermelho Reativo (VR). A cinética de oxidação foi realizada utilizando 9,9 ml da solução do composto orgânico (25 mgL^{-1}), 0,1 mL de H_2O_2 (30%) e 10 mg do filme polimérico. Em intervalos pré-determinados alíquotas foram retiradas e a concentração do VR determinada por espectrofotometria de UV-visível (Shimadzu-UV-1880S), no comprimento de onda de 540nm, característico do corante.

Foram realizados testes catalíticos em diferentes valores pH. Os testes foram realizados utilizando as mesmas condições descritas anteriormente. O pH das soluções foram ajustados com ácido clorídrico ou hidróxido de sódio utilizando um pHgâmetro Tecnal.

3.5 Teste de decomposição de peróxido

O potencial catalítico dos materiais foi analisado por meio da decomposição do H_2O_2 . A decomposição do peróxido de hidrogênio foi estudada por meio de medidas de formação de O_2 gasoso, dada pela equação 16, o oxigênio formado foi medido pelo deslocamento da coluna de água em uma bureta representado pelo esquema da Figura 6. Foram utilizados 1mL de solução de H_2O_2 30%, 2,5 mL de água destilada e 15 mg dos materiais sob agitação constante e temperatura mantida a $25\pm 1^\circ\text{C}$.



Medidas de formação de O_2 complementares foram realizadas na presença do composto orgânico vermelho reativo na concentração de 25mg L^{-1} , a fim de verificar se o mecanismo de formação de O_2 ocorre via formação do radical hidroxila.

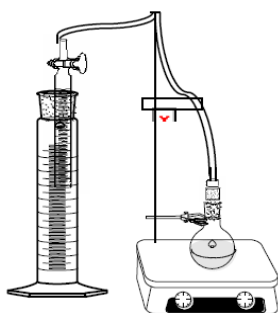


Figura 6 Representação do sistema de monitoramento da formação de O₂

3.6 Teste de lixiviação

Depois de realizada a decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), como descrito no subitem 4.5, procedeu-se com o teste de lixiviação, a fim de verificar se haveria carreamento da fase ativa dos materiais. Para tal, foram coletados 5mL do líquido remanescente da decomposição anterior realizada com água e a estes foram adicionados mais 2 mL de peróxido de hidrogênio (30%). As medidas de formação de O₂ gasoso foram monitoradas da mesma forma como descrito anteriormente para decomposição de H₂O₂. Esse teste foi realizado somente para o material modificado, não sendo feito para a quitosana natural.

3.7 Cálculos Teóricos

Os cálculos teóricos foram realizados a fim de se obter a configuração mais provável para a interação entre a quitosana e o ferro.

3.7.1 Otimização das estruturas

A fim de se obter a configuração mais estável para a interação do ferro com a quitosana foram realizados cálculos teóricos, usando o pacote ADF-BAND (Amsterdam Density Functional). Foram realizados cálculos de otimização e frequência, pelo método DFT com funcional Perdew-Becke-Ernzerhof (PBE) e uma base tipo Slater triplo-zeta (TZP). Os núcleos interiores dos átomos de O, N, C, Fe e H foram tratados pela aproximação dos elétrons de caroço congelados.

3.7.2 Cálculos de frequência vibracional

Para investigar melhor as propriedades termodinâmicas da complexação com íons de ferro, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados em outro nível. Para isso, todas as estruturas foram exportadas para o ADFBAND.

3.7.3 Ciclo termodinâmico

A variação da Energia livre de uma reação ($\Delta G_{\text{reação}}$) pode ser calculada conhecendo-se as energias livres de formação de seus reagentes e produtos. Os valores das energias de reação são obtidos pela diferença entre a soma das energias livre dos produtos com a soma das energia livre dos reagentes, ou seja,

$$\Delta G_{\text{(reação)}} = \sum G_{\text{(produtos)}} - \sum G_{\text{(reagentes)}} \quad (9)$$

Entretanto, como o interesse é encontrar a energia livre de complexação em solução ($\Delta G_{\text{(aq)}}$), o ciclo termodinâmico mostrado na figura a seguir foi utilizado (RAMALHO, 2004; RAMALHO et al., 2007) :

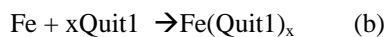
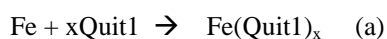


Figura 7 Ciclo termodinâmico

Após o cálculo da energia de complexação, foi feita uma comparação dos valores obtidos, identificando o isômero mais estável de cada ligante e, por fim, calcular o ΔG relativo ($\Delta\Delta G$) para encontrar o complexo de menor energia livre em solução.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Técnicas de Caracterização

Os resultados obtidos pelas diversas técnicas utilizadas, para o filme puro e modificado com ferro, a fim de se caracterizar os materiais, se encontram nos tópicos abaixo.

4.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para os materiais foram muito similares, Figura 8. As principais bandas observadas para os materiais foram: bandas em torno de 3400 cm^{-1} referente ao estiramento axial de OH, sobreposta à banda de estiramento N-H. Em 2880 cm^{-1} foi observada uma banda referente aos estiramentos da ligação C-H. As bandas observadas em torno de 1650 e 1590 cm^{-1} são referentes a estiramento axial de C=O de amida secundárias, sendo uma contribuição da quitina e às vibrações de deformação de intensidade média de N-H de amina primária, respectivamente. Estiramento axial de C-N de grupos amino em 1360 cm^{-1} , em torno 1120 cm^{-1} referente a aminas alifáticas e em 1020 cm^{-1} referente ao estiramento C-O do álcool primário e acetal. Bandas próximas a 600 cm^{-1} referentes a amidas (SILVESTEIN et al., 2007). Os sinais obtidos no espectro de infravermelho são similares aos encontrados na literatura (TSAI; WANG, 2008; OSTROWSKA-CZUBENKO; GIERSZEWSKA-DRUŻYŃSKA, 2009).

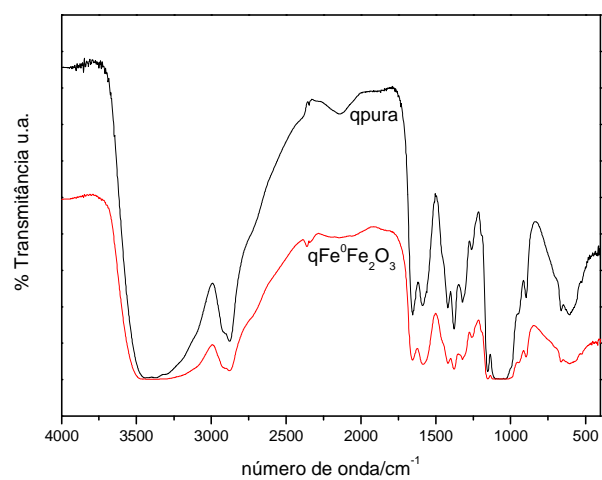


Figura 8 Espectro de infravermelho para qpura e qFe⁰Fe₂O₃

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A análise por EDS fornece uma análise elemental semiquantitativa da superfície do catalisador. Para o filme puro, Figura 9, pode-se observar a presença dos elementos O, C e N (mapeamento) como constituintes da estrutura do material.

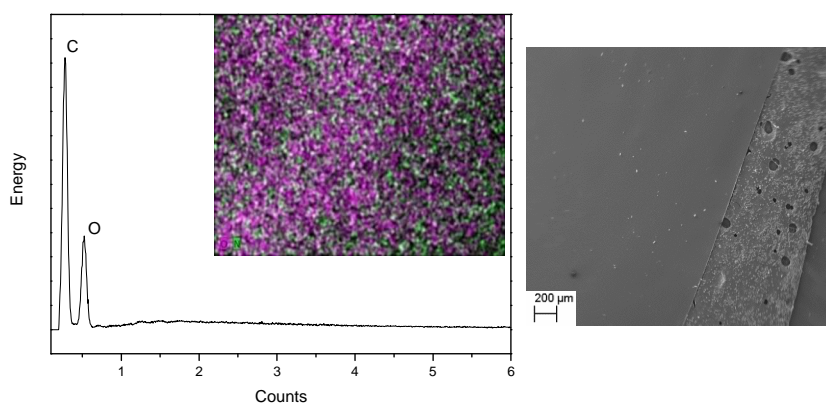


Figura 9 Análise de MEV e EDS de qpura

Após o processo de deposição de ferro, observa-se a presença deste no filme, Figura 10.

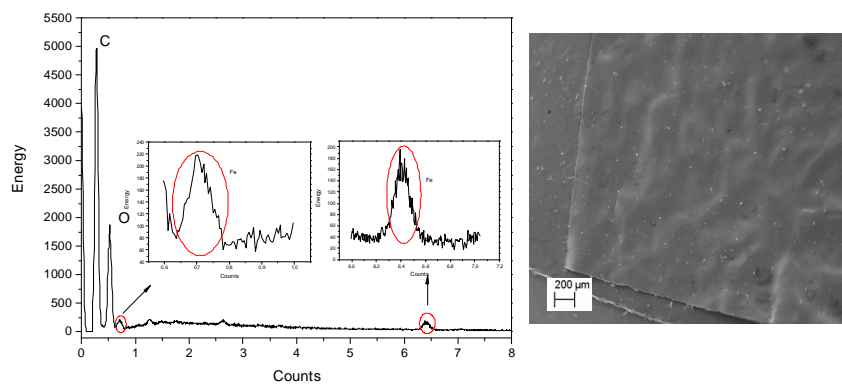


Figura 10 Análise de MEV e EDS do filme de quitosana com ferro

O espectro de EDS revela que a quantidade de Fe é muito pequena comparada com a do ligante, em razão da interação Fe-quitosana acontecer apenas pelos grupos amina e hidroxila, como observado no espectro de infravermelho, preservando o resto da estrutura do polímero. Os resultados estão de acordo com o esperado.

As micrografias não apresentaram muita diferença entre os materiais, podendo observar algumas partículas brancas na superfície do filme, óxido de ferro, devido à oxidação do ferro metálico e/ou partículas de quitosana que não foram tiradas no processo de filtração.

Na Figura 11, apresentam-se o mapeamento dos elementos da amostra estudada.

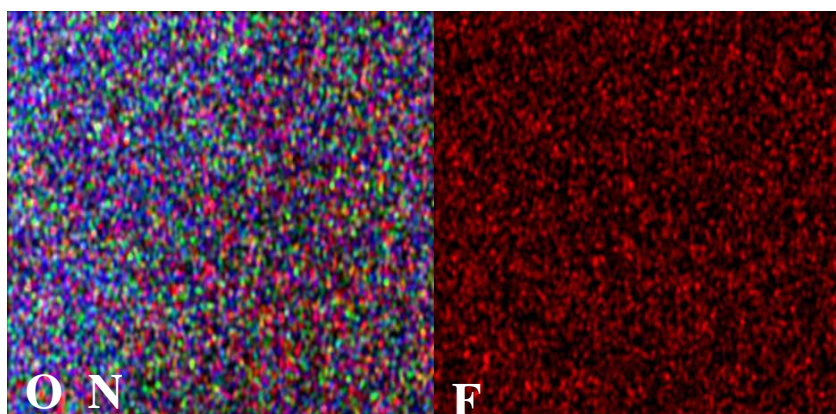


Figura 11 Mapeamento do material $q\text{Fe}^0\text{Fe}_2\text{O}_3$ em relação ao O, N e Fe e somente em relação ao Fe

No material modificado, pode-se observar que o ferro está disperso em todo o material produzido.

4.1.3 Determinação do grau de desacetilação

O GD médio é definido como o número de grupos amino em relação aos grupos amida da cadeia polimérica (RAYMOND; MORIN; MARCHESSAULT, 1993). Pelo perfil das curvas, obtidas (Figura 12) por titulação potenciométrica da solução do filme de quitosana pura dois pontos de inflexão são observados: o primeiro relacionado à neutralização do excesso de HCl na solução e o segundo ponto referente à neutralização dos grupos amino protonados. O GD calculado para os materiais por esse método foi de 78,4% e 69,0% para o filme puro de quitosana e o filme com ferro, respectivamente, sendo que esse valor representa a média de três determinações. O filme suportado com ferro apresentou quantidade de grupos amino protonáveis um pouco menor quando comparado com o outro material. Esse resultado sugere que uma pequena quantidade de ferro ligou-se aos grupamentos amino da quitosana, conforme esperado.

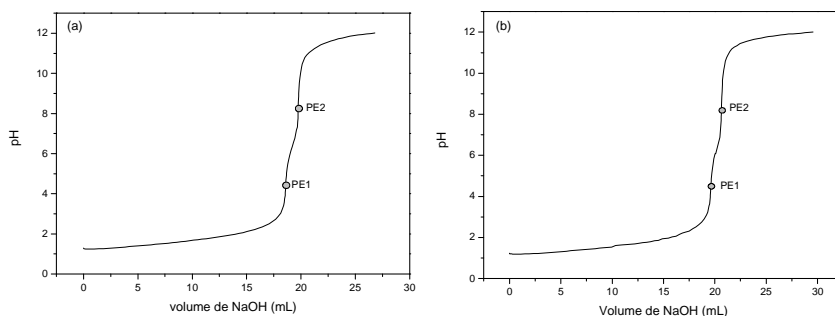


Figura 12 Curva de titulação potenciométrica: filme de qpura (a); filme de $qFe^0Fe_2O_3$ (b). Os pontos representam a média de três determinações

4.1.4 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (DRX)

De acordo com o difratograma obtido do filme de quitosana pura e sua forma modificada com ferro, Figura13, pode-se observar um comportamento típico de polímeros semicristalinos, com picos de base largas que são encontrados em $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 20^\circ$.

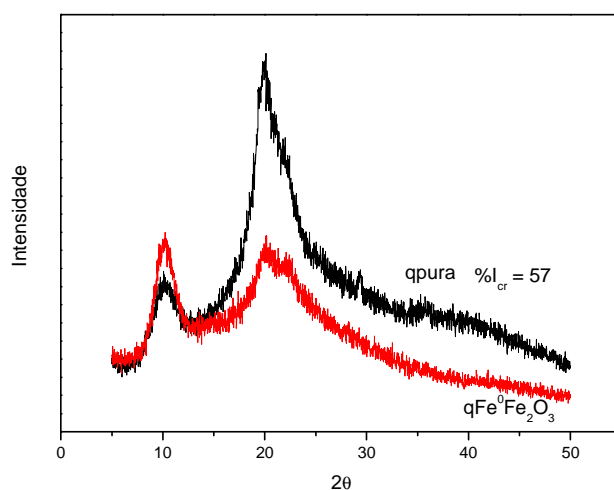


Figura 13 DRX do filme de qpura e do filme qFe⁰Fe₂O₃

A quitosana possui um perfil semicristalino, em decorrência das fortes interações intra e intermoleculares, caracterizado pelas ligações de hidrogênio formadas entre os grupos amina, álcool, amida e outros grupos funcionais presentes na molécula de quitosana. Essas fortes interações fornecem certa organização à estrutura cristalina da quitosana (URAGAMI; TOKURA; 2006; OSTROWSKA-CZUBENKO; GIERSZEWSKA-DRUŻYŃSKA, 2009).

Como nos dois casos se observa a permanência do pico próximo 10° e 20° , é possível evidenciar a permanência do estado amórfico e cristalino para as duas formas desse biopolímero, mesmo depois da modificação química com ferro e modificação física sob a forma de filme. O índice de cristalinidade de 57% para o filme de quitosana pura foi calculado a partir da intensidade dos picos a ângulos $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 20^\circ$ para as regiões amorfas e cristalinas, respectivamente. Nos cálculos, utilizou-se a equação (FOCHER et al., 1990):

$$\%I_{cr} = \frac{(I_c - I_{am})}{I_c} \times 100 \quad (17)$$

Em que $\% I_{cr}$ é o índice de cristalinidade; I_c e I_{am} são as intensidades difratadas relativas às regiões amorfas ($2\theta = 10^\circ$) e cristalinas ($2\theta = 20^\circ$), respectivamente. Não foi possível calcular esses valores para a forma modificada, utilizando a Equação 17, tendo em vista que esse último material apresentou picos de deformação de intensidade semelhante, o que pode representar uma certa desorganização entre os filamentos de cadeia, talvez ocasionada pelo próprio tratamento químico com ferro.

4.1.5 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada para investigar as formas químicas do ferro presentes nas amostras, o percentual de cada fase ferruginosa, o comportamento magnético (superparamagnetismo, ferro ou ferrimagnetismo, antiferromagnetismo), e o estado de oxidação do ferro. Tais informações são obtidas por meio da análise dos espectros Mössbauer.

O espectro Mössbauer, obtido a 25°C para o ferro é apresentado na Figura 14, no qual pode-se observar a presença de um sexteto e dois dubletos. A presença do dubleto pode estar associada a Fe^{3+} paramagnético ou a materiais

com comportamento superparamagnético à temperatura ambiente. Os valores de desvio isomérico (δ) e desdobramento quadrupolar, Tabela 2, apresentados pelo material, indicam a existência de Fe^{3+} ($\delta = 0,38$ mm/s) ($\delta = 0,39$ mm/s) (JOVIC et al., 2013) e Fe^0 (PAULA et al., 2013).

O resultado apresentado pelo campo hiperfino sugere a presença de materiais de pequeno tamanho de partícula na ordem de nanômetros (ŠIŠKOVÁ et al., 2013). Uma vez que quando o material se apresenta em bulk esse valor é próximo de 50 T (KLEPKA et al., 2008; PERGHER et al., 2005; BELESSI et al., 2008).

Tabela 2 Parâmetros Mössbauer para o $\text{qFe}^0\text{Fe}_2\text{O}_3$

δ (mm/s)	ΔQ (mm/s)	AR (%)	Estado de oxidação	B_{hf} (T)
0,39	0,98	40	Fe^{3+}	
0,38	2,35	22	Fe^{3+}	
0,00	0,00	38	Fe^0	33,0

δ =deslocamento isomérico; ΔQ = desdobramento quadrupolar; AR = área espectral relativa; B_{hf} = campo hiperfino

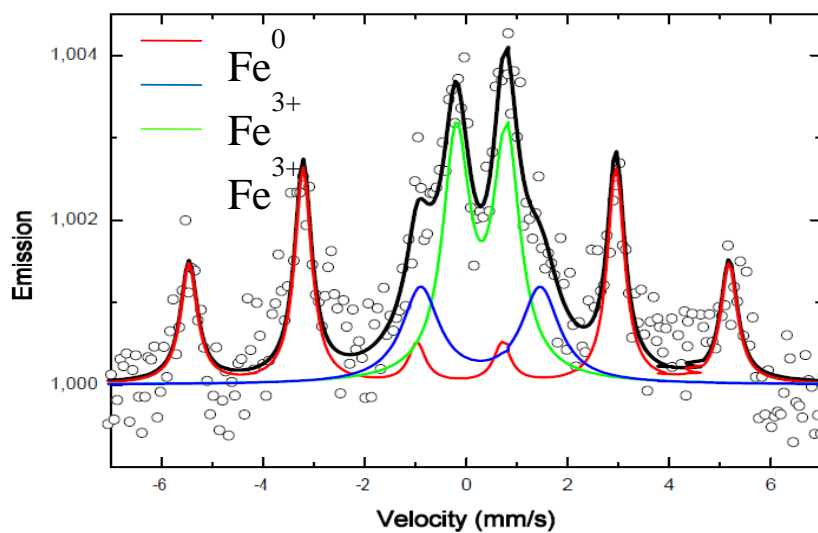


Figura 14 Espectros Mössbauer obtidos para $q\text{Fe}^0\text{Fe}_2\text{O}_3$

O fato do espectro em verde apresentar linhas de largura fina, cerca de 0,98 mm/s, indica um ambiente de coordenação mais simétrico e sugere pequenas distorções, já para o espectro em azul apresenta desdobramento mais largo 2,35 mm/s característico de ambiente menos simétrico.

4.1.6 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-x (XPS)

O espectro de XPS é obtido como um gráfico do número de elétrons detectados por intervalo de tempo *versus* a energia de ligação (CASTRO et al., 2000). A técnica de XPS reproduz diretamente as estruturas eletrônicas, desde as camadas mais internas até a camada mais superficial, revelando os elementos presentes na superfície de uma amostra.

As medidas de XPS foram inicialmente realizadas sobre o filme puro, sem o metal depositado. Além das linhas de emissão características dos diversos

elementos (C, N, O, Cr, e Fe) são identificadas linhas Auger características do carbono e oxigênio. A varredura superficial do material está apresentada na Figura 15.

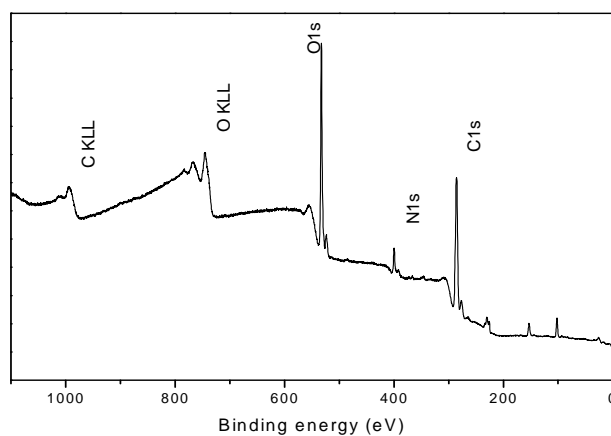


Figura 15 Espectro de XPS de uma varredura superficial do material qpuro

O material estudado pode ser caracterizado pelo registro da foto-emissão das bandas $C1s$, $O1s$ e $N1s$, em detalhe específico da região. Na Tabela 3, resume-se a identificação das bandas observadas no espectro de XPS para o filme. Na Figura 16, mostra-se o espectro $C1s$, $O1s$ e $N1s$ para o filme. O sinal de $C1s$ pode ser decomposto em três picos, e os demais ($O1s$ e $N1s$) em dois picos, a energia de ligação (BE) dos picos e suas formas relacionadas são mostradas na Tabela 3.

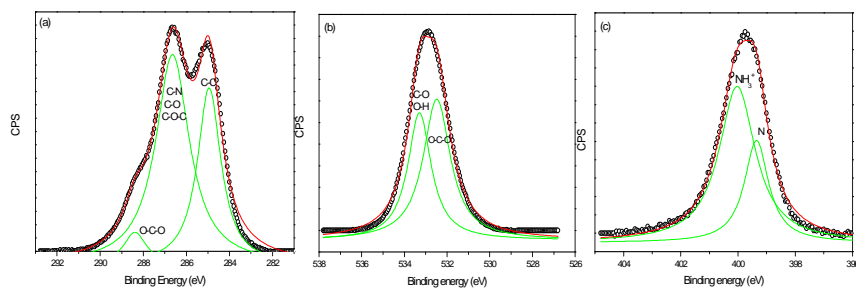


Figura 16 Espectros de XPS do C 1s (a), O1s (b) e N1s (c) para o filme q pura

Tabela 3 Formas atribuídas às principais bandas do espectro baseados nas suas energias de ligação (BE) para o filme de quitosana pura

Elemento	BE (eV)	Formas atribuídas
C1s	284,9	C-C
C1s	286,6	C-N, C-O ou C-O-C
C1s	288,4	C=O ou O-C-O
O1s	532,5	O-C-O
O1s	533,3	C-O ou O-H
N1s	399,3	N
N1s	400	NH ₃ ⁺

Há C 1s de C-C, C-N, C-N, O-C-O e C=O. A ligação C = O pode ser atribuída a grupos acetila pertencente de resíduos de quitina presentes na quitosana.

Na Figura 17, mostra-se o espectro de varredura superficial para o filme de quitosana com ferro. A posição do pico correspondente ao Fe 3p, Fe 2p_{3/2}, 2p_{1/2}, respectivamente, de 55,2, 711,3 e 724,7 concorda estreitamente com o relatado anteriormente em Desai et al. (2005).

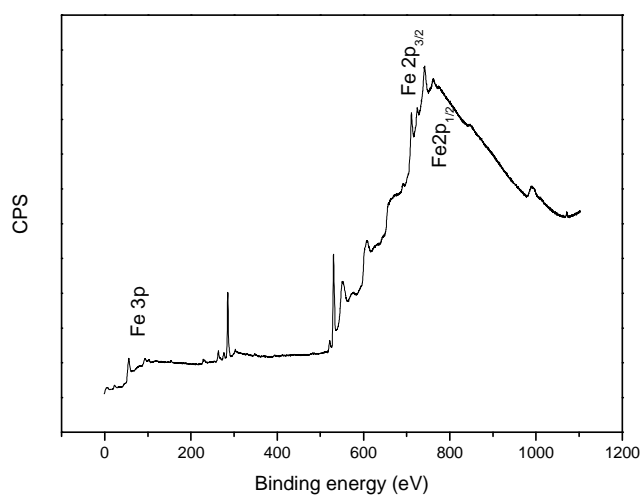


Figura 17 Espectro de XPS de uma varredura superficial do material $q\text{Fe}^0\text{Fe}_2\text{O}_3$

Expandindo-se a linha 2p, observa-se uma região com dois picos Fe $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$, Figura 18 (a). É indicado que a intensidade relativa das posições dos Fe $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ (724,5 e 711,3 eV) são formas características de Fe (III) (GLISENTI, 2000; ZHANG et al., 2007). Resultado semelhante foi obtido por Yamashita e Hayes (2008) para amostra padrão de Fe_2O_3 . A Fig. 18 (b) mostra uma única posição de pico em 530,8 eV, em decorrência do oxigênio de 1s. A presença de pico a 530,8 eV pode ser atribuída à O^{2-} da superfície presente nos óxidos (LU et al., 1999). Portanto, os estudos de XPS indicam Fe^{3+} e oxigênio em O^{2-} nestes estados químicos e confirmam a formação de Fe_2O_3 .

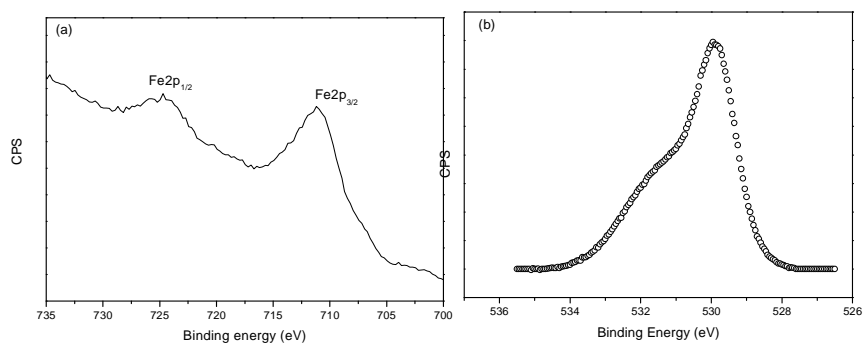


Figura 18 Espectros de XPS do Fe 2p(a) e para o O (b) para o material $q\text{Fe}^0\text{Fe}_2\text{O}_3$

Na Figura 19, apresenta-se o espectro de XPS do Fe 2p_{3/2} e o ajuste matemático apropriado. Pode-se observar nesse espectro grande sinal relacionado à Fe³⁺ de hematita em 710 eV (YAMASHITA; HAYES, 2008; CORNELL; SCHWERTMANN, 1996; JODI, 1996). Outro sinal observado foi o de Fe metálico, 707 eV (KURTZ; HENRICH, 1983). Isso já era de se esperar, em decorrência da deposição por sputtering ser feita com ferro nesta forma. Portanto, conclui-se que parte desse ferro metálico presente na superfície do material foi oxidado a Fe³⁺ (60%, resultado obtido por Mossbauer) e parte manteve-se na sua forma inicial.

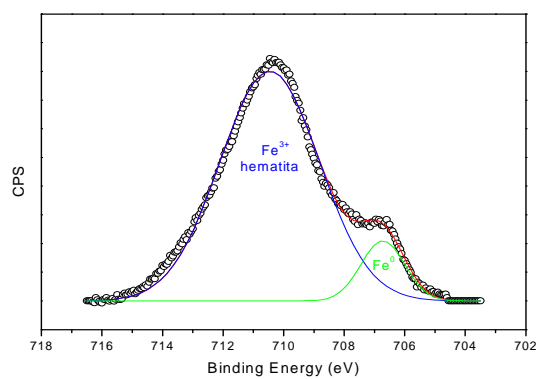


Figura 19 Espectro de XPS do ajuste para Fe 2p_{3/2} para o material qFe⁰Fe₂O₃

A presença de hematita no material pode ser confirmada pela observação detalhada da região do Fe 3p, Figura 10, quando de acordo com Cornell e Schwertmann (1996) e Yamashita e Hayes (2008), um pico em 55,7 eV é característico de hematita.

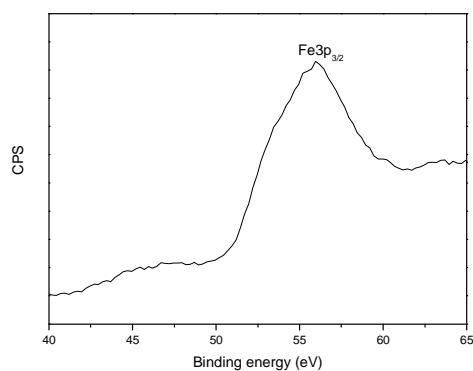


Figura 20 Espectro de XPS para o Fe 3p para o material qFe⁰Fe₂O₃

Assim, a análise de XPS veio a confirmar a presença de Fe^{3+} característico de hematita. Essa conclusão foi possível por esse óxido, de fórmula Fe_2O_3 , apresentar íons Fe^{3+} , ocupando $2/3$ dos espaços octaedrais, sendo que cada Fe é cercado por seis oxigênios, e cada oxigênio é compartilhado por quatro íons de Fe^{3+} (CORNELL; SCHUWERTMANN, 1996), formando anéis hexagonais de octaedros, Figura 21.

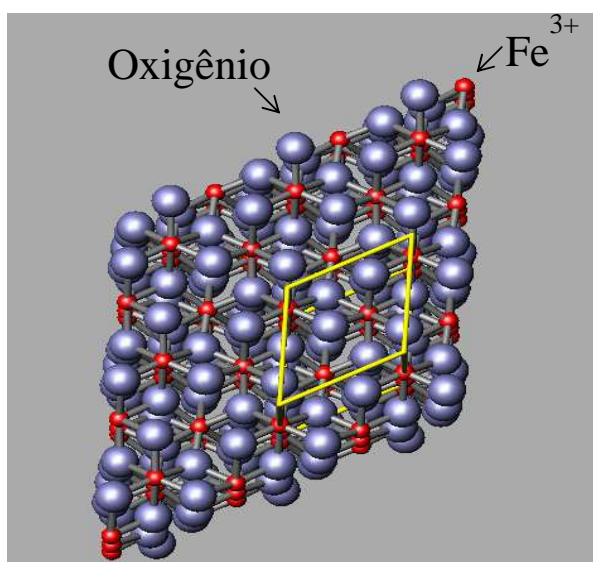


Figura 21 Representação da estrutura cristalina da hematita

Fonte MAGALHÃES, 2008

Após todas as caracterizações, pode-se construir um desenho esquemático do filme de quitosana depositado com ferro, Figura 22.

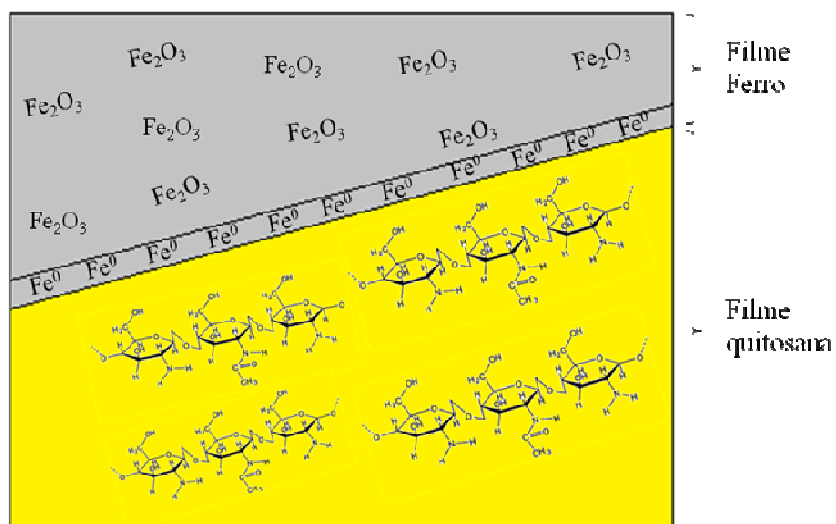


Figura 22 Esquema representativo do filme qFe⁰Fe₂O₃

4.1.7 Parte teórica: Cálculo do ΔG relativo

A partir da otimização das estruturas montadas, foram obtidas as seguintes estruturas para a interação ferro quitosana, Figura 23.

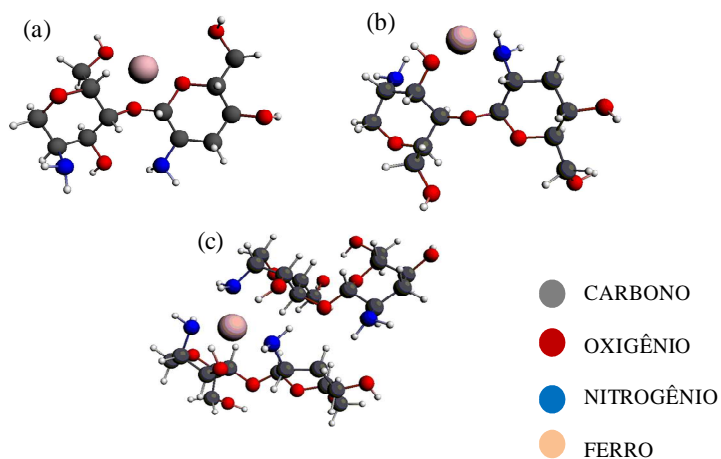


Figura 23 Estrutura da quitosana com o ferro em diferentes posições

Pelos valores de $\Delta\Delta G$ obtidos a partir dos cálculos teóricos (Tabela 4), podemos observar que a estrutura c é a mais estável, por ter menor $\Delta\Delta G$, portanto o ferro entra preferencialmente nessa estrutura. As estruturas a e b possuem praticamente a mesma energia livre de Gibbs, portanto o ferro pode se ligar em ambas.

Tabela 4 Estruturas da quitosana com ferro com seus respectivos $\Delta\Delta G$

Estrutura	$\Delta\Delta G$ ($kcal.mol^{-1}$)
a	+ 57,90
b	+ 57,25
c	0,00

O trabalho de Bordini (2006) se baseou no preparo de partículas magnéticas de quitosana ferro reticulada para utilização em sistemas de liberação controlada de fármacos pouco solúveis. Por meio de técnicas

experimentais, como Mossbauer, pode-se montar uma possível estrutura para o material sintetizado, Figura 24.

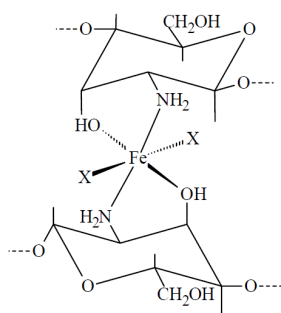


Figura 24 Provável estrutura para o complexo sintetizado. Onde X pode ser moléculas de H_2O ou íons Cl^-

Fonte BONDINI, 2006

Assim, o cálculo teórico condiz com o experimental, uma vez que nos dois foi possível observar a localização preferencial do ferro entre duas cadeias poliméricas de quitosana, complexo aos grupamentos amino e hidroxila.

4.2 Testes Catalíticos

As reações catalíticas foram realizadas utilizando 10,0 mg de catalisador ($qFe^0Fe_2O_3$) para degradar 9,9 mL de soluções de VR 25,0 mg L^{-1} e 0,1 mL de H_2O_2 30% nos seguintes valores de pH: 3, 6 e 9. Para comparação também foram feitos testes de adsorção, ou seja, sem a presença de peróxido de hidrogênio no meio reacional. Os resultados encontram-se na Figura 25.

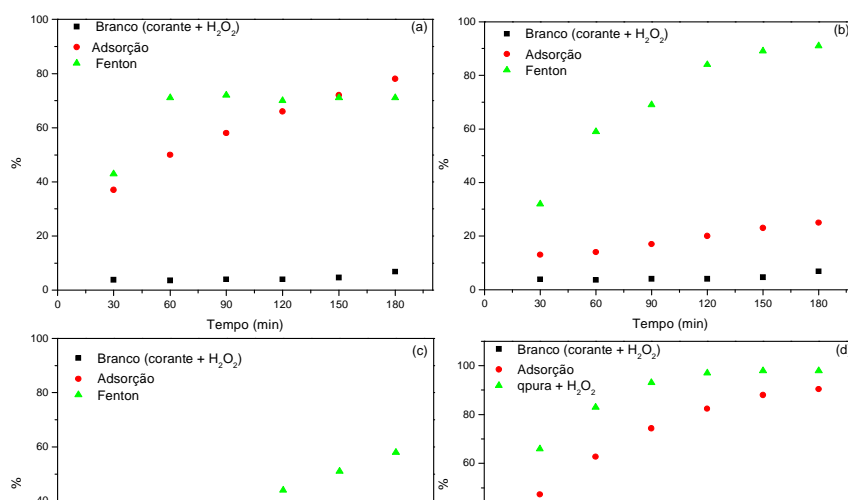
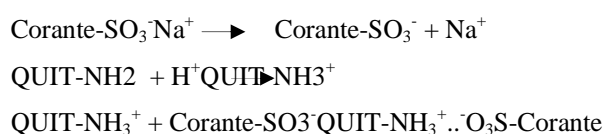


Figura 25 Cinéticas de adsorção/remoção de cor do vermelho reativo em (a) pH 3 e q_{Fe^0}/Fe_2O_3 , (b) pH 6 e q_{Fe^0}/Fe_2O_3 , (c) pH 9 e q_{Fe^0}/Fe_2O_3 e (d) pH6 e q_{pura}

O experimento controle (apenas vermelho reativo e H_2O_2 , mas sem catalisador) não mostrou descoloração significativa, mesmo após 180 min de reação. Em pH 3 e pH 6 sem ferro observou-se que a porcentagem de adsorção foi maior quando comparada com os demais pH's. Da literatura (ANNADURAI; LING; LEE, 2008), sabe-se que o pKa da quitosana é 6,4. Assim, a carga líquida na sua superfície poderá ser positiva, neutra, ou negativa, de acordo com as seguintes condições respectivas: $pH < 6,4$, $pH = 6,4$ e $pH > 6,4$. Em meio ácido, ocorre a protonação do grupamento amina ($QUIT-NH_3^+$), o qual é responsável pela geração de cargas positivas na superfície do suporte. Por outro lado, o corante investigado é aniônico, portanto, contendo o grupo sulfônico (Corante-

SO₃⁻), significando que ele apresenta cargas negativas em soluções para valores de pH baixos. Desse modo, para essa faixa de pH, o processo de adsorção pode ser explicado pela atração eletrostática entre o grupamento amina do adsorvente e o grupo sulfônico do adsorvato, de acordo com o seguinte modelo (CHAVES et al., 2009):



O modelo sugere que, quanto menor o pH, maior a protonação da quitosana e melhor, portanto, deveria ser o processo de adsorção. Entretanto, em meio muito ácido, o biopolímero é solúvel e apresenta também a propriedade de formar gel (KUMAR, 2000), o qual pode ser o fator responsável pela diminuição deste processo para baixos valores de pH.

Os resultados revelam que a menor remoção de cor do corante por processo Fenton ocorre em solução básica e a maior em pH 6. Nessas condições, o percentual de cor removida foi de 91%, Figura 24 (b).

Em meio ácido, a molécula do corante com quatro grupos sulfúricos facilmente ionizados tornou-se um ânion, e os grupos aminos residuais da camada de quitosana ao serem protonados adsorveu esse ânion que pode ser degradado mais diretamente por radicais hidroxilas (OH•) produzidas da reação de Fe²⁺ com peróxido de hidrogênio na superfície do catalisador. Uma vez que há uma contribuição de Fe³⁺ de hematita, o qual, de acordo com as equações de 1 a 3 pode gerar o Fe²⁺, além da presença de ferro metálico que também contribui pra essa geração, equações 4 e 5.

À medida que o pH aumentou para 9, o H₂O₂ foi decomposto em oxigênio e água e Fe³⁺ foi precipitado a Fe(OH)₃, resultando na diminuição da

concentração de $\text{OH}\cdot$ (Lee e Lee, 2010). Além disso, ocorre uma repulsão entre o catalisador e o corante, uma vez que em $\text{pH} > 6,4$ a carga da superfície da quitosana é negativa.



Figura 26 Vermelho reativo padrão e tratado por processo Fenton, pH 6, após 3h

Para avaliar a contribuição da presença tanto de Fe metálico tanto da hematita no mesmo material sob quitosana foi feito o mesmo teste catalítico na presença de hematita pura, Figura 27.

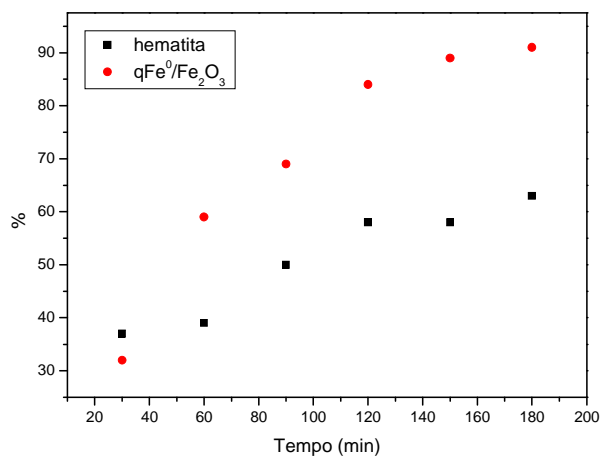


Figura 27 Remoção de cor do corante vermelho reativo utilizando hematita pura e o material sintetizado qFe^0/Fe_2O_3

Observa-se que a atividade em 3h de reação do material puro foi 30% menor quando comparada com o qFe^0/Fe_2O_3 . Resultado que se assemelha ao de Moura et al. (2005), onde nenhuma descoloração significativa foi observada na presença de óxidos de Fe^{3+} (Fe_2O_3) na oxidação do corante azul de metileno com H_2O_2 . O mesmo resultado foi obtido por Tratnyek et al. (2001) em seu estudo da degradação do corante índigo carmim, onde a % remoção de TOC (carbono orgânico total) após 70 min aumentou de 16% e 6% para Fe_3O_4 e Fe^0 , respectivamente para 39% para o composto. Isso só confirma a hipótese desses mesmos autores, que afirmam que a presença de dois compósitos aumenta a atividade, uma vez que a adição de Fe^0 é discutida por um mecanismo de transferência de elétrons de Fe^0 a Fe_{sup}^{3+} durante a reação Fenton para regenerar as espécies ativas de Fe_{sup}^{2+} . Esse processo termodinamicamente favorável está representado na equação 18:



Portanto, de acordo com o mecanismo proposto na literatura, é considerar que Fe^0 poderia facilmente reduzir $\text{Fe}^{3+}_{\text{sup}}$ localizado no sítio hexagonal da hematita, regenerando as espécies ativas de $\text{Fe}^{2+}_{\text{sup}}$.

4.3 Teste de decomposição de peróxido

O peróxido de hidrogênio é um poderoso oxidante e pode ser aplicado no tratamento de efluentes, pois é capaz de gerar intermediários radicalares em sua decomposição que podem vir a oxidar diferentes compostos orgânicos (SILVA et al., 2009). Foi realizada a decomposição de peróxido na presença de água para o material puro e modificado, Figura 28.

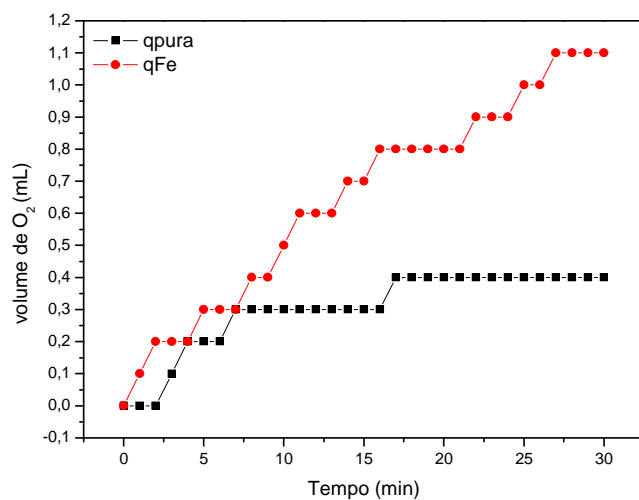


Figura 28 Decomposição de H_2O_2 na presença do catalisador $\text{qFe}^0\text{Fe}_2\text{O}_3$ e quitosana pura (Dados: 25°C , 15 mg de catalisador, $\text{pH} = 6,0 \pm 0,5$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30\%$, 1mL)

Em geral, as reações heterogêneas são mais lentas que as homogêneas, especialmente se fenômenos de transporte de massa são determinantes da velocidade da reação. Os resultados mostraram um aumento na atividade do catalisador após a deposição de ferro.

A maior formação de O_2 observada para o material $qFe^0Fe_2O_3$ possivelmente reflete a presença de ferro metálico na superfície do material, o qual, como já foi dito anteriormente, pode atuar regenerando os sítios de Fe^{2+} recém-oxidados pela transferência de elétron ao peróxido (MOURA et al., 2005). Além de uma pequena contribuição dos íons férricos provenientes da hematita formada na superfície do material. Uma vez que íons férricos são desfavorecidos em reações que envolvem a geração de radicais em decorrência de fatores cinéticos, que governam a redução inicial do íon férrico por H_2O_2 para posterior formação das espécies radicalares, como mostrado nas Equações 2 e 3.

Magalhães (2008), em seu trabalho, avaliou a decomposição de peróxido pela hematita pura onde pode-se observar que a hematita não apresenta atividade catalítica significativa. Assim, mais uma vez, a presença do ferro metálico pode contribuir para o aumento da produção de O_2 , conseqüentemente, para o aumento da atividade catalítica.

Para tentar investigar o mecanismo de decomposição de H_2O_2 , a reação de decomposição foi realizada na presença do composto orgânico vermelho reativo. Os compostos, que apresentam afinidade por radicais OH, podem fornecer informações preliminares sobre a possibilidade do catalisador decompor o H_2O_2 via intermediários radicalares. A decomposição de H_2O_2 foi testada na presença do composto orgânico para o catalisador com ferro. Os resultados para a amostra $qFe^0Fe_2O_3$ estão mostrados na Figura 29.

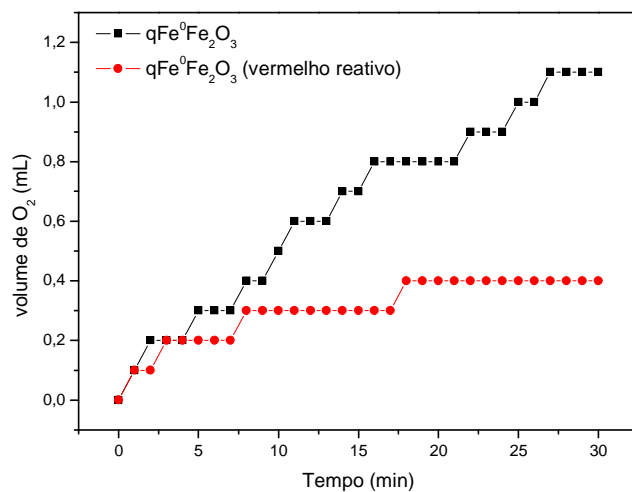


Figura 29 Decomposição de H₂O₂ catalisada pelo material qFe⁰Fe₂O₃, na presença de vermelho reativo (Dados: 25°C, 15 mg de catalisador, pH= 6,0±0,5; [H₂O₂]= 30%, 2,5 mL dos compostos orgânicos 25 mgL⁻¹)

Pode-se observar, de acordo com a Figura 28, que a decomposição é inibida pela adição de compostos orgânicos. Os resultados sugerem que esses compostos estão participando de processos competitivos durante a decomposição, na qual os intermediários que levam à formação de O₂ reagem com o composto orgânico. Alguns autores (MOURA et al., 2005; COSTA et al., 2006) sugerem que o mecanismo da decomposição de H₂O₂, nesses casos, envolva o processo radicalar típico do sistema Fenton, Figura 30.

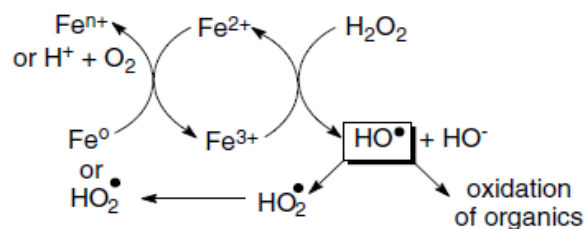


Figura 30 Proposta de mecanismo radicalar para a ativação de H_2O_2

Fonte: Moura et al, 2005

4.4 Teste de lixiviação

Este teste foi realizado a fim de confirmar se havia possibilidade de saída da fase ativa após a decomposição de peróxido. Os resultados estão demonstrados na Figura 31, em que é possível observar que não há saída da fase ativa e que a decomposição do H_2O_2 só acontece na presença dos materiais modificados, mostrando que o processo de decomposição do H_2O_2 ocorre em fase heterogênea.

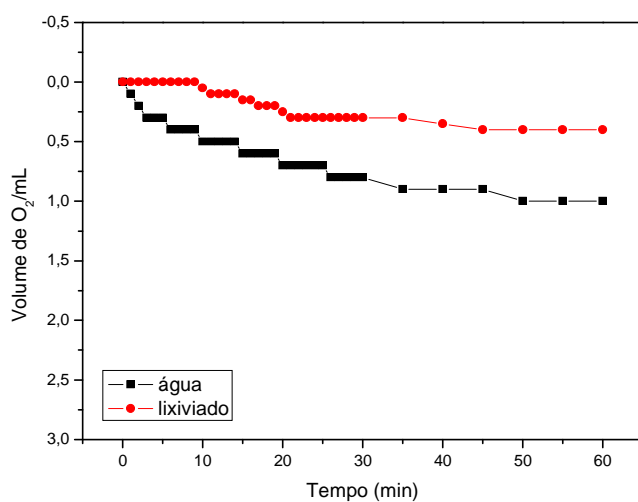


Figura 31 Teste de lixiviação na decomposição de peróxido de hidrogênio, em meio aquoso, para o material $q\text{Fe}^0\text{Fe}_2\text{O}_3$

Como houve pouca lixiviação da fase ativa de ferro de $q\text{Fe}$, pode-se deduzir que o material é muito estável.

Araujo (2008) verificou a lixiviação de ferro no meio reacional, utilizando hematita e concluiu que houve carreamento da fase de ferro. Ela afirma que, em razão desse carreamento, que ocorre em paralelo ao processo heterogêneo, também estão ocorrendo as reações homogêneas que caracterizam o sistema Fenton convencional, realçando, assim, a complexidade do mecanismo do processo. Além disso, pode haver formação de lodo no sistema.

Os resultados sugerem que a introdução de $q\text{Fe}^0$ conferiu uma certa estabilidade a Fe_2O_3 .

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização mostraram que o método utilizado para a obtenção do material $q\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$ permitiu obter um catalisador com partículas de hematita e ferro metálico dispersas na superfície da quitosana. E com o estudo teórico pode-se verificar a possibilidade de complexação do ferro com a estrutura da quitosana por meio dos grupos amina e hidroxila.

Pelos resultados obtidos no presente estudo, pôde-se concluir que o processo Fenton Heterogêneo, fundamentado no uso do material $q\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$ como catalisador, mostrou-se eficiente para degradar o corante vermelho reativo.

A matriz de quitosana mostrou-se apropriada para a aplicação em sistemas Fenton, considerando a sua estabilidade em solução aquosa e sua boa capacidade para estabilizar espécies ferrosas.

A aplicação do sistema $q\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$ permitiu a utilização do processo químico em valores de pH acima dos usuais (pH 6,0), sem ter sido observada qualquer deposição de derivados de ferro no meio.

A combinação de Fe^0 e Fe_2O_3 por métodos diferentes produz um novo e ativo sistema Fenton heterogêneo. O entendimento das espécies ativas e os fenômenos de transferência de elétrons nestes sistemas é de grande importância para desenvolver novos processos oxidativos avançados e também os novos sistemas baseado em Fe^0 para a redução de contaminantes em filmes poliméricos, o que, certamente, poderá ter diversas aplicações ambientais.

REFERÊNCIAS

- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, London, v. 40, n. 3-4, p. 997-1026, Mar. 2005.
- ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 152, n. 1, p. 337-346, Mar. 2008.
- ANTONINO, N. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundo da indústria pesqueira paraibana**. 2007. 89 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- ARAÚJO, F. V. F. **Estudo do processo fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 138 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- ARRUDA, T. L. **Uso de processos oxidativos avançados e ferro elementar na remediação de água subterrânea contendo compostos organoclorados**. 2005. 147 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- ASPLAND, J. R. Practical application of reactive dyes. **Textile Chemist and Colorist**, Research Triangle Park, v. 24, n. 6, p. 35-40, jun. 1992.
- BANSAL, P.; SUD, D. Photocatalytic degradation of commercial dye, CI Reactive Red 35 in aqueous suspension: degradation pathway and identification of intermediates by LC/MS. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 374-375, p. 66–72, Aug. 2013.
- BARRAULT, J. et al. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. **Studies in Surface Science and Catalysis**, London, v. 130, p. 749-754, Jul. 2000.
- BELESSI, V. et al. Ferrofluids from magnetic-chitosan hybrids. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 20, n. 10, p.3298–3305, Apr. 2008.

- BERMER, D. H. et al. Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 63, n. 1-2, p.15-19, Mar. 2006.
- BIDGA, R. J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, New York, v. 91, n. 12, p. 62-66, Dec.1995.
- BLONDET, F. P.; VINCENT, T.; GUIBAL, E. Hydrogenation of nitrotoluene using palladium supported on chitosan hollow fiber: catalyst characterization and influence of operative parameters studied by experimental design methodology. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 43, n. 1, p. 69-78, July 2008.
- BORDINI, C. V. **Caracterização, estabilidade e propriedades magnéticas do polímero quitosana ferro**. 2006. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí.
- BOZZI, A. et al. Superior biodegradability mediated by immobilized Fe-fabrics of waste waters compared to Fenton homogeneous reactions. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 3, n. 3, p. 289-303, May. 2003.
- BRAND, R. A. **NORMOS programs version 1995**. Pittsburgh: University Pittsburgh, 1995.
- BRIGGS, D. **Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS**. Cambridge: University Press, 1998.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.
- BROUSSIGNAC, J. Unhaultpolymere natural per connumdans l'industrielle chitosan. **Chimie et Industrie Genie Chimique**, Paris, v. 99, n. 9, p. 1241-1249, 1972.
- BUDRONI, G.; CORMA, A. Gold-organic-inorganic high-surface-area materials as precursors of highly active catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, Angew, v. 45, n. 20, p. 3328-3331, May 2006.
- BUNSHAD, R. F. **Deposition technologies for films and coatings**. USA: Noyes Publications, 1982.

CAO, C. et al. Visible-light photo catalytic de colorization of reactive brilliant red X-3B on Cu₂O/crosslinked-chitosan nanocomposites prepared via one step process. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 271, p. 105-112, Apr. 2013.

CARREIRA, M. F. **Sistemas de tratamento de efluentes têxteis – análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica**. 2006. 102 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CASTRO, C. S. et al. Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v.367, n. 1-2, p. 53-58, Oct. 2009.

CASTRO, S. C. de. et al. **Análise de superfícies e interfaces**. São Paulo: Editora UNICAMP, 2000.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 139, n. 2, p. 244-253, Jan. 2007.

CATRINESCU, C. et al. Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 58, p. 96-101, Oct. 2012.

CENTI, G. et al. Environmental catalysis: trends and Outlook. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 75, n.1-4, p. 3-15, July 2002.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.

CHAN, K. H.; CHU, W. The dose and ratio effects of Fe(II) and H₂O₂ in Fenton's process on the removal of atrazine. **Environmental Technology**, London, v. 24, n. 6, p. 703-710, June 2003.

CHAVES, J. A. P. et al. Removal of the textile dye indanthrene olive green from aqueous solution using chitosan. **Adsorption Science & Technology**, Berlin, v. 27, n. 10, p. 947-964, Dec. 2009.

CHAVITA, A. C. **Estudo da remoção de fenóis de solução aquosas através da adsorção em quitosana, degradação enzimática por tirosinase e imobilização de tirosinase em matriz de quitosana.** 2010. 100 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Químico-Farmacêutica) Universidade de São Paulo, São Paulo.

CHEN, R.; PIGNATELLO, J. J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. **Environmental Science & Technology**, Easton, v.v31, n.v8, p.v2399-2406, July 1997.

CORMA, A.; GARCIA, H. Silica-bound homogenous catalysts as recoverable and reusable catalysts in organic synthesis. **Advanced Synthesis & Catalysis**, Weinheim, v. 348, n. 12-13 p. 1391-1412, Aug. 2006.

CORNELL, R. W.; SCHUWERTMANN, U. **The iron oxides.** Weinheim: VCH, 1996.

COSTA, R. C. C. et al. Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 129, n. 1-3, p. 171-178, Feb. 2006.

COSTA, R. C. C. **Novos processos avançados de oxidação a base de óxido de ferro.** 2005. 155 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

CRAVEIRO, A. Unidade de processamento de carapaças de crustáceos junto a carcinicultores do Ceará é modelo para disseminação no Nordeste. **Ponto de Encontro**, Brasília, out. 2011. Disponível em:
<<http://desimbloglio.blogspot.com.br/2011/10/ministerio-da-pesca-vai-inaugurar-no.html#!/2011/10/ministerio-da-pesca-vai-inaugurar-no.html>>.
Acesso em: 05 nov. 2012.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 33, n. 4, p. 399-447, Apr. 2008.

DAI, Y. Z. et al. Mechanism of the enhanced degradation of pentachlorophenol by ultrasound in the presence of elemental iron. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 137, n. 3, p. 1424-1429, Oct. 2006.

- DARAEI, P. et al. Novel thin film composite membrane fabricated by mixed matrix nanoclay/chitosan on PVDF microfiltration support: preparation, characterization and performance in dye removal. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 436, n. 1, p. 97–108, June 2013.
- DESAI, J. D. et al. FT-IR, XPS and PEC characterization of spray deposited hematite thin films. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 252, n. 5, p. 1870–1875, Dec. 2005.
- DEVI, L. G. et al. Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced fenton process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 164, n. 2-3, p. 459-467, May 2009.
- DEVI, L. G.; RAJU, K. S. A.; KUMAR, S. G. Photo degradation of methyl red by advanced and homogeneous photo-Fenton's processes: a comparative study and kinetic approach. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v. 11, p. 1397–1407, June 2009.
- FABRIS, J. D.; COEY, J. M. D. **Espectroscopia mössbauer do ⁵⁷Fe e medidas magnéticas na análise de geomateriais**. Belo Horizonte: Universidade da UFMG, 2002.
- FAHMI, A. et al. Functional hybrids materials. **Materials Today**, Cleveland, v. 12, n. 5, p. 44-50, May 2009.
- FENG, W.; NANSHENG, D.; HELIN, H. Degradation mechanism of azo dye CI reactive red 2 by iron powder reduction and photo oxidation in aqueous solutions. **Chemosphere: chemistry, physics and biology as focused on environmental problems**, Oxford, v. 41, n. 8, p. 1233-1238, Oct. 2000.
- FERRAZ, W. et al. Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: computational and empirical evidences. **Catalysis Communication**, Amsterdam, v. 8, n. 2, p. 131-134, Feb. 2007.
- FOCHER, B. et al. Alkaline N-deacetylation of chitin enhanced by flash treatments: reaction kinetics and structure modifications. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 12, n 4, p. 405-418, 1990.

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**, Lausanne, v. 178, p. 146-153, Dec. 2011.

GARG, V. K. et al. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. **Dyes and Pigments**, London, v. 63, n. 3, p. 243-250, Dec. 2004.

GLAZE, W.; KANG, J.; CHAPIN, D. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation. **Ozone Science Engineering**, London, v. 9, n. 4, p. 335-352, Sept. 1987.

GLISENTI, A. The reactivity of a Fe–Ti–O mixed oxide under different atmospheres: study of the interaction with simple alcohol molecules. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 153, n. 1-2, p. 169-190, Mar. 2000.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, London, v. 8, n. 3-4, p. 553-597, Mar. 2004.

GONZALEZ-OLMOS, R. et al. Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 398, n. 1-2, p. 44-53, May 2011.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-75, 2000.

GUIBAL, E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. **Progress in Polymer Science**, Emsford, v. 30, n. 1, p. 71-109, Jan. 2005.

GUIBAL, E. Interactions of metals ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 38, n. 1, p. 43-74, July 2004.

GUIBAL, E.; VINCENT, T. Chitosan-Supported Palladium Catalyst. 5. Nitrophenol Degradation Using Palladium Supported on Hollow Chitosan Fibers. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 38, n. 15, p. 4233-4240, Aug. 2004.

GUIBAL, E.; VINCENT, T.; PEIRANO, F. **Biopolymers as supports for heterogeneous catalysis: focus on chitosan a promising aminopolysaccharide** 18. Boca Raton: CRC Press, 2007.

HAO, O.J.; KIM, H.; CHIANG, P. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Easton, v. 30, n. 4, p. 449-505, Oct./Dec. 2000.

HASSEMER, M. E.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil: processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 1, p. 30-36, jan./mar. 2002.

HE, M. et al. Catalytic behavior of wool-Rh complex in asymmetric hydrogenation of 2-methyl furan. **Polymers for Advanced Technologies**, New York, v.14, n. 3-5, p. 273-277, May 2003.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, New York, v. 136, n. 3B, p. B864-B861, Nov. 1964.

HOLLAND, L. **Vacuum deposition of thin films**. 2. ed. London: Chapman, 1985.

HUANG, A. et al. Synthesis and property of nanosized palladium catalysts protected by chitosan/silica. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 85, n. 5, p. 989-994, Aug. 2002.

HUANG, G.; LI, X. J.; GUO, C. C. Aerobic oxidation of cyclohexane catalyzed by chitosan-supported cobalt tetraphenylporphyrin. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 261, n. 1, p. 125-130, 2005.

HÜBLER, R. **Revestimentos Protetores com filmes finos de TiN e multicamadas de Ti/TiN**. 1994. 201 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

JODI, L. et al. The chemistry of hematite { 001} surfaces. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 60, n. 2, p. 305-314, Jan. 1996.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

- JOVIC', N. et al. Synthesis of hematite and iron oxyhydroxide nanocrystals by precipitation of Fe^{3+} ions inside oleic acid micelles. **Ceramics International**, Faenza, v. 39, n. 5, p. 5659–5665, jul. 2013.
- JUANG, R.; WU, F.; TSENG, R. Solute adsorption and enzyme immobilization on chitosan beads prepared from shrimp shell wastes. **Bioresource Technology**, Essex, v. 80, n. 3, p. 187-193, Dec. 2001.
- KIWI, J. et al. Catalytic Fe^{3+} clusters and complexes in Nafion active in photo-Fenton processes: High-resolution electron microscopy and femtosecond studies. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, Washington, v. 18, n. 23, p. 9054-9066, Oct. 2002.
- KLEPKA, M. T. et al. Local atomic structure and magnetic ordering of Iron in Fe-chitosan complexes. **Biomacromolecules**, Washington, v. 9, n. 6, p. 1586–1594, May 2008.
- KOJIMA, T.; NISHIJIMA, K.; MATSUKATA, M. Removal and recovery of phenol from FCC effluent. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 102, p. 43-47, June 1995.
- KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, Amsterdam, v. 46, n. 1, p. 1-27, Nov. 2000.
- KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- KURTZ, R. L.; HENRICH, V. E. Geometric structure of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (001) surface: a leed and XPS study. **Surface Science**, Amsterdam, v. 129, n. 2-3, p. 345-354, July 1983. LÁZARO, S. R. de et al. Propriedades eletrônicas e estruturais do PbTiO_3 : teoria do funcional de densidade aplicada a modelos periódicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 10-18, 2005.
- LEE, Y.; LEE, W. Degradation of trichloroethylene by Fe (II) chelated with cross-linked chitosan in a modified Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 178, n. 1-3, p. 187-193, June 2010.
- LIN, S. S.; GUROL, M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxides: kinetics, mechanism and implication. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 32, n. 10, p. 1417-1423, Apr. 1998.

LIU, T.; YOU, H.; CHEN, Q. Heterogenous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe(III)-SiO₂ catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 162, n. 2-3, p. 860-865, Mar. 2009.

LU, W. et al. Preparation and structural characterization of nanostructured iron oxide thin films. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 147, n. 1-4, p. 39-43, May 1999.

MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. 2008. 190 p. Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

MALETZKY, P.; BAUER, R. Immobilisation of iron ions on nafion® and its applicability to the photo-fenton method. **Chemosphere: chemistry, physics and biology as focused on environmental problems**, Oxford, v. 38, n. 10, p. 2315-2325, Apr. 1999.

MAMMERI, F. et al. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 15, p. 3787-3811, Aug. 2005.

MARGULIES, S.; DEBRUNNER, P.; FRAUENFELDER, H. Transmission and line broadening in the Mössbauer effect. II. Nuclear Instruments and Methods Physics Research: section A, Amsterdam, v. 21, p. 217-231, 1963.

MARGULIES, S.; EHRMAN, J. R. Transmission and line broadening of resonance radiation incident on a resonance absorber. Nuclear Instruments and Methods Physics Research: section A, Amsterdam, v. 12, p. 131-137, June/July 1961.

MARTÍNEZ, F. et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 60, n. 3-4, p. 181-190, Oct. 2005.

MATTOX, D. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. Estados Unidos: Noyes Publications, 1998.

MOURA, F. C. C. et al. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. **Chemosphere: chemistry, physics and biology as focused on environmental problems**, Oxford, v.60, n. 8, p. 1118-1123, Aug. 2005.

NEYENS, E.; BAEYENS, A. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, Mar. 2003.

NGAH, W. W. S.; TEONGA, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, n. 4, p. 1446-1456, Feb. 2011.

OSTROWSKA-CZUBENKO, J.; GIERSZEWSKA-DRUŻYŃSKA, M. Effect of ionic crosslinking on the water state in hydrogel chitosan membranes. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 77, n. 3, p. 590-598, July 2009.

PAULA, L. N. de et al. Modificação e caracterização do resíduo pó de aciaria elétrica (PAE) para aplicação em reações de redução de cromo (VI). **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 9, p. 1332-1337, 2013.

PERGHER, S. B. C. et al. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 751-755, 2005.

PINTO, M. F. S. **Estudo químico-quântico de propriedades estruturais e eletrônicas de oligofluoreno com potenciais aplicações tecnológicas**. 2007. 83 p. Tese (Doutorado em Ciências/Físico-Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

PYUN, J.; MATYJASZEWSKI, K. Synthesis of nanocomposites organic/inorganic hybrids materials using controlled “living” radical. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 13, n. 10, p. 3436-3448, Aug. 2001.

QUEIROZ, D. P. de. **Sensores de filmes finos para avaliação de etanol combustível**. 2009. 117 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente.

RAMALHO, J. F. et al. **Os fundamentos da física 3**. 9. ed. São Paulo: Moderna, 2007.

RAMALHO, M. Stingless bees and mass flowering trees in the canopy of Atlantic Forest: a tight relationship. **Acta Botanica Brasilica**, Porto Alegre, v. 18, n. 1, p. 37-47, 2004.

- RAYMOND, L.; MORIN, F. G.; MARCHESSAULT, R. H. Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 246, n. 1, p. 331-336, Aug. 1993.
- REDDY, K. R. et al. Preparation and photocatalytic property of sunlight-driven photocatalyst $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 252, n. 1-2, p. 13-135, June 2006.
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in Polymer Science**, Elmsford, v. 31, n. 7, p. 603-632, July 2006.
- SABHI, S.; KIWI, J. Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. **Water Research**, New York, v. 35, n. 8, p.1994-2002, June 2001.
- SALINAS-HERNANDEZ, C.; DIAZ-NAVA, M. C.; SOLACHE-RIOS, M. Sorption and desorption of Red 5 and yellow 6 by a Fe-zeolitic tuff. **Water Air and Soil Pollution: an international journal of environmental pollution**, Dordrecht, v. 223, n. 8, p. 4959-4968, Oct. 2012.
- SCHUEGRAF, K. K. **Handbook of thin-film deposition processes and techniques**. USA: Noyes Publications, 1988.
- SHAFIEIYOUN, S. et al. Treatment of landfill leachate by fenton process with nano sized zero valent iron particles. **International Journal of Environmental Research**, Basel, v. 6, p. 119-128, 2012.
- SILVA, A. C. et al. Nb-containing hematitas $\text{Fe}_2\text{xNb}_\text{x}\text{O}_3$. The role of Nb^{5+} on reactivity in presence of H_2O_2 or ultraviolet light. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 357, n. 1, p. 79-84, Mar. 2009.
- SILVERSTEIN, K. A. Small cysteine-rich peptides resembling antimicrobial peptides have been under-predicted in plants. **Plant Journal**, Rockville, v. 51, n. 2, p. 262-280, July 2007.
- ŠIŠKOVÁ, K. M. et al. Mixtures of L-amino acids as reaction medium for formation of iron nanoparticles: the order of addition into a ferrous salt solution matters. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 14, n. 10, p. 19452-19473, Sept. 2013.
- SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 226-228, 2005.

SOUZA, K. V. de. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais**. 2009. 167 p. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SOUZA, K. V. de; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1145-1149, 2008.

SOUZA, K. V. de; ZAMORA, P. G. P.; ZAWADZKI, S. F. Esferas de quitosana/fe na degradação do corante azul QR-19 por processos foto-fenton utilizando luz artificial ou solar. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 20, n. 3, p. 210-214, jul./set. 2010.

SOUZA, T. F. de. **Crescimento de filmes nanométricos monocristalinos de Fe/MgO (100) por “Sputtering” DC**. 2007. 81 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

STUART, R. V. **Vacuum technology, thin films, and sputtering: an introduction**. London: Academic Press, 1983.

TENTARDINI, E. K. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti,Al)n do tipo multicamadas para aplicação em matrizes**. 2004. 99 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

TITUS, M. P. et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 47, n. 4, p. 219-256, Feb. 2004.

TRATNYEK, P. G. et al. Visualizing redox chemistry: probing environmental oxidation-reduction reactions with indicator dyes. **The Chemical Educator**, Clifford, v. 6, n. 3, p. 172-179, June 2001.

TSAI, H.-S.; WANG, Y.-Z. Properties of hydrophilic chitosan network membranes by introducing binary crosslink agents. **Polymer Bulletin**, Berlin, v. 60, n. 1, p. 103-113, Feb. 2008.

URAGAMI, T.; TOKURA, S. **Materials science of chitin and chitosan**. Japan: Kodansha, 2006.

- VIEIRA, T. G. **Detecção de intermediários na degradação de corantes da indústria electrospray (ESI-MS)**. 2004. 109 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- WANG, Z. et al. Cooperation and age structure in spatial games. *Physical Review E: statistical, nonlinear, and soft matter physics*, Melville, v. 85, n. 11, p. 1-6, Jan 2012.
- WEI, W. L. et al. Asymmetric hydrogenation of furfuryl alcohol catalyzed by a biopolymer-metal complex, silica-supported alginic acid-amino acid-Pt complex. **Reactive and Functional Polymers**, Amsterdam, v. 59, n. 1, p. 33-39, Apr. 2004.
- WONG, Y. C. et al. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, London, v. 39, n. 6, p. 695-704, Feb. 2004.
- XU, L. J.; WANG, J. L. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 123-124, p. 117-126, July 2012.
- YAMAN, Y. C.; GÜNDÜZ, G.; DÜKKANC, M. Degradation of CI reactive red 141 by heterogeneous Fenton-like process over iron-containing ZSM-5 zeolites. **Coloration Technology**, Bradford, v. 129, n. 1, p. 69-75, Feb. 2013.
- YAMASHITA, T.; HAYES, P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 254, n. 8, p. 2441-2449, Feb. 2008.
- YAO, Y. et al. Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon fibers with enhanced activity. **Chemical Engineering Science**, New York, v. 101, n. 20, p. 424 - 431, Sept. 2013.
- YEH, C. K. J. et al. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 151, n. 2-3, p. 562-569, Mar. 2008.
- ZAMBOULIS, A. et al. Hybrid materials: versatile matrices for supporting homogeneous catalysts. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 20, n. 1, p. 9322-9338, Apr. 2010.

ZHANG, G. et al. Preparation and evaluation of a novel Fe–Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal. **Water Research**, New York, v. 41, n. 9, p. 1921-1928, May. 2007.

ZHENG, Y.; WANG, A. Ag nanoparticle-entrapped hydrogel as promising material for catalytic reduction of organic dyes. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 22, p. 16552–16559, June 2012.

ZHAO, X. et al. Simultaneous removal of metal ions and methyl orange by combined selective adsorption and photocatalysis. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, Oxford, v. 30, n. 4, p. 567–575, Dec. 2011.

ZULFIKAR, M. A. et al. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/SiO₂ hybrid membrane. **Materials Science and Engineering A: structural materials**, Lausanne, v. 452-453, p. 422-426, Apr. 2007.