

**UTILIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO
NATURAIS E SINTÉTICOS PARA A
OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

IARA DO ROSÁRIO GUIMARÃES

2007

IARA DO ROSÁRIO GUIMARÃES

**UTILIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO NATURAIS E SINTÉTICOS NA
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientador
Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2007

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Guimarães, Iara do Rosário.

Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos na degradação de compostos orgânicos / Iara do Rosário Guimarães. – Lavras: UFLA, 2007
87 p. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2007.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Bibliografia.

1. Limonita. 2. Fenton heterogêneo. 3. Tratamento térmico. 4. Compostos orgânicos. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 577.14

IARA DO ROSÁRIO GUIMARÃES

**UTILIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO NATURAIS E SINTÉTICOS NA
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 11 de outubro de 2007.

Prof. Rochel Montero Lago UFMG

Wladimir Ferraz de Souza CENPES – PETROBRAS

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

PARA QUE VIVI

Três paixões, simples, mas avassaladoras, me dominaram a vida: o desejo de amor, a busca do saber e a insuportável piedade pelo sofrimento humano. Três paixões, como vendavais, me lançaram aqui e ali, em rumo desordenado, sobre as profundezas de um mar de angústia beirando o desespero.

Busquei o amor, primeiro, por trazer consigo o êxtase – êxtase tão imenso que, muitas vezes, teria de bom grado sacrificado todo o resto de meus dias por algumas horas de felicidade. Busquei-o depois para alívio da solidão – a terrível solidão na qual uma trêmula consciência vê, dos confins do mundo, o frio, imponderável e inerme abismo. Busquei-o, enfim, porque, na união do amor vislumbrei, em mística miniatura, um esboçar da visão do paraíso imaginada por santos e poetas. Foi o que busquei e, embora talvez pareça bom demais para um ser humano, foi – finalmente – o que encontrei.

Com idêntica paixão, busquei o saber. Quis entender os corações dos homens. Quis saber por que brilham as estrelas. E tentei captar o significado da potência pitagórica na qual o número sobrepuja o fluxo. Disso, um pouco, mas não muito, consegui. Amor e saber, no que me foi possível, elevaram-me aos céus. Mas, sempre, tristeza e pena traziam-me de volta à terra. Ecos dos gritos de dor reverberam em meu coração. Crianças famintas, vítimas torturadas pelo opressor, velhos indefesos – carga odiada pelos filhos – e todo um mundo de solidão, pobreza e dor, caricatura do que deveria ser a vida humana. Desejo aliviar o mal mas não consigo, e também eu sofro. Foi essa minha vida. Valeu a pena vivê-la e a viveria novamente, se me fosse dada a oportunidade.

Bertrand Russel

Ao Marquinhos, certamente a minha
melhor escolha!
A minha família, mãe, pai, Theus e Dé,
com muito carinho.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

À Deus, pela vida que me oferece, repleta de alegrias todos os dias;

Ao professor Luiz Carlos, pela orientação, dinamismo e pelos estímulos ao longo desse trabalho;

Ao professor Mário Guerreiro, pelo exemplo de sabedoria e humildade;

Ao Wladimir, pela colaboração e orientação;

Ao professor Rochel, pelas sugestões para o enriquecimento desse trabalho;

Ao Departamento de Química da UFMG, pela realização das análises Mössbauer e área superficial;

Ao professor José Mauro, meu eterno “mestre”;

Às amigas do laboratório: Paulize, Fabiana, Fabiane e Marcele, pelas gargalhadas diárias. O trabalho fica muito mais fácil com vocês por perto!

A Maraísa, pelos ensinamentos e Kele, Aline e Paulo, pela ajuda ao longo de todo o trabalho;

Aos amigos do laboratório: Sarah, Diana, Cíntia, Elaine, Cris, Fran, Eliane, Aline F., Anelise, Gui, João, Zé Galinha e Claudimar, pelos bons momentos;

Aos professores Walclee, Malu, Teo, Elaine, Adelir e Zuy, pelos ensinamentos;

Aos funcionários do Departamento de Química: Xulita, Mirian, Lília, Joalis, pela ajuda e paciência;

Ao Marquinhos, pelo estímulo e compreensão. Bem, obrigada por você existir!

À minha família, minha mãe Nivalda, meu pai Ernani e meus irmãos Júnior e Matheus, pela confiança e ajuda incondicional, vocês são parte fundamental da minha vida e minhas conquistas;

À minha irmã, Brígida, pela amizade e pela presença em minha vida;

À minha nova família, pela agradável convivência;

Aos grandes amigos Flavinha e AC, Zé e Delaine, pela valiosa amizade;

À Petrobras, pela bolsa de estudos e apoio financeiro;
Enfim, a toda minha família e todos com quem convivi nos últimos anos!

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	i
GENERAL ABSTRACT	ii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	3
2.1.1 SISTEMA FENTON CLÁSSICO	5
2.1.2 SISTEMA FENTON HETEROGÊNEO	8
2.1.3 O REAGENTE FENTON E FERRO METÁLICO	10
2.2 ÓXIDOS DE FERRO	12
2.2.1 CICLO E OCORRÊNCIA NA NATUREZA	12
2.2.2 INTERCONVERSÕES ENTRE AS FASES DE ÓXIDOS DE FERRO	14
2.2.3 ÓXIDOS DE FERRO COMO CATALISADORES	16
2.2.3.1 LIMONITA	16
2.2.3.2 GOETHITA	18
2.2.3.3 HEMATITA	18
2.2.3.4 MAGNETITA	19
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1.1 ÓXIDO DE FERRO	21
3.1.2 TRATAMENTO TÉRMICO DO MATERIAL SOB FLUXO DE H ₂	21
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	23
3.2.1 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	24
3.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	24
3.2.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	25
3.2.4 ANÁLISE TÉRMICA (TG)	25

3.2.5 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	25
3.2.6 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET).....	25
3.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	26
3.3 TESTES CATALÍTICOS	26
3.3.1 DECOMPOSIÇÃO DE H ₂ O ₂	26
3.3.2 OXIDAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO (AM).....	28
3.3.2.1 UTILIZAÇÃO DO SISTEMA H ₂ O ₂ //CATALISADOR	28
3.3.2.2 UTILIZAÇÃO DO SISTEMA H ₂ O ₂ //HCOOH//CATALISADOR	29
3.3.3 OXIDAÇÃO DA QUINOLINA	30
3.4 TESTES DE REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR	30
3.5 REGENERAÇÃO DO CATALISADOR	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	33
4.1.1 ESTUDOS POR REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	33
4.1.2 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	37
4.1.3 ANÁLISES POR DRX.....	39
4.1.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	41
4.1.5 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	48
4.1.6 ANÁLISE TÉRMICA	50
4.1.7 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E DISTRIBUIÇÃO DE POROS.....	51
4.2 PROPRIEDADES CATALÍTICAS DOS MATERIAIS EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS.....	53
4.2.1 DECOMPOSIÇÃO DE H ₂ O ₂	53
4.2.2 DECOMPOSIÇÃO DE H ₂ O ₂ NA PRESENÇA DE ORGÂNICOS	55
4.2.3 DEGRADAÇÃO DO CORANTE CATIONICO AZUL DE METILENO (AM).....	57
4.2.3.1 MONITORAMENTO POR ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL.....	57

4.2.3.2 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO AM POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO POR ELECTROSPRAY (ESI-MS)	62
4.2.4 OXIDAÇÃO DA QUINOLINA	66
4.3 REUSO DOS CATALISADORES SR120 E SR10	69
4.4 REGENERAÇÃO DOS CATALISADORES COM TRATAMENTO TÉRMICO.....	71
4.5 TEMPO DE VIDA DOS CATALISADORES	73
4.6 GOETHITA SINTÉTICA: ESTUDOS PRELIMINARES DE OXIDAÇÃO DE QUINOLINA EMPREGANDO O MATERIAL SINTÉTICO	75
5 CONCLUSÕES	79
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

RESUMO GERAL

GUIMARÃES, I.R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para a oxidação de compostos orgânicos.** 2007. 87 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)- Universidade Federal de Lavras¹, MG.

O sistema Fenton convencional é largamente empregado no tratamento de efluentes. Porém apresenta alguns inconvenientes como a necessidade de acidificação do meio reacional para valor de pH próximo a três e a neutralização posterior para descarte no curso d'água. Uma vez que a principal dificuldade de se trabalhar com esse sistema é a faixa de pH, novos estudos apresentam o emprego de catalisadores que estejam presentes em fase sólida. Nessa abordagem alternativa, o sistema Fenton heterogêneo pode operar próximo à neutralidade, fator que dispensa passos de acidificação e neutralização do efluente, evitando assim a formação de lodo de deposição, além da visível facilidade de recuperação do catalisador ao final do processo. Este trabalho se propôs a avaliar o efeito do tratamento térmico sob fluxo de H₂ na superfície da limonita, um óxido de ferro natural constituído essencialmente por goethita (α -FeOOH), e da adição de um ácido orgânico na promoção do sistema Fenton. A atividade catalítica dos materiais foi avaliada pela oxidação de moléculas orgânicas modelo de relevância ambiental. O monitoramento das reações foi realizado por espectroscopia UV-visível e ESI-MS. O tratamento térmico com H₂ (350°C) da limonita por curtos períodos (dez minutos) levou à formação de um composto magnetita/Fe³⁺ enquanto que o tratamento por 120 minutos gera um catalisador formado predominantemente por Fe⁰/magnetita e pequenas quantidades de Fe³⁺ remanescente do tratamento. As duas reduções produzem materiais bastante reativos, capazes de oxidar mais de 80% da solução padrão de azul de metileno após 240 minutos de reação. Os catalisadores foram ativos em três ciclos de oxidação e a atividade catalítica foi regenerada após um novo tratamento térmico. Os catalisadores também se mostraram eficientes na oxidação de compostos nitrogenados (quinolina).

¹ Comitê Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira - UFLA (Orientador); Mário César Guerreiro – UFLA (Co-orientador).

GENERAL ABSTRACT

GUIMARÃES, I.R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para a oxidação de compostos orgânicos.** 2007. 87 p. Dissertation (Master's degree in Agroquímica e Agrobioquímica) – Federal University of Lavras², MG.

The conventional Fenton system, widely used in of effluents treatment, presents certain inconvenient points such as: (i) the acidification of reaction medium to values close to pH 3; (ii) further neutralization before discharging into water stream. As the main drawback is the working pH range, recent studies are focusing on solid phase catalysts. In this alternative perspective, the heterogeneous Fenton system can operate near to neutral pH, this fact dispense effluent acidification and neutralization, avoiding the sludge formation, besides of the possibility of recovering of the catalyst at the end of the process. The present work evaluate the effect of thermal treatment, under H₂ flow, on the surface of limonite, natural iron oxide formed essentially by goethite (α -FeOOH), and the addition of organic acids in the heterogeneous Fenton system . The catalytic activity of the materials was evaluated by the oxidation of model organic molecule with environmental relevance. The reactions were monitored by UV-VIS spectroscopy and ESI-MS. The thermal treatment under H₂ flow (350°C) for short periods (ten minutes) led to a formation of a composite of magnetite/Fe³⁺, on the other hand the treatment for 120 minutes led to a catalyst formed predominantly by Fe⁰/magnetite and small quantities of remaining Fe³⁺. Both treatment produce active materials, be able to of oxidize more than 80% of a 10 mg L⁻¹ methylene blue solution after 240 minutes of reaction. The catalysts were active after three oxidation cycles and the catalytic activity was regenerated after a new thermal treatment. The catalysts also revealed to be efficient in the oxidation of nitrogen compound (quinoline).

² Guidancee Committee: Luiz Carlos Alves de Oliveira - UFLA (Adviser); Mário César Guerreiro – UFLA (Co-adviser).

1 INTRODUÇÃO

A reação Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \bullet\text{OH}$), envolvendo peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} em solução, é usada para degradar diversos contaminantes, como efluentes contendo corantes têxteis (Ramires et al., 2007; Wang, 2007; Ntampegliotes et al., 2006; Lu et al., 2002). O sistema Fenton convencional apresenta alguns inconvenientes, dentre os quais a necessidade do abaixamento do pH do meio reacional para valores próximo a três e a conseqüente neutralização posterior para descarte nos cursos d'água. Novos estudos têm apresentado o emprego de catalisadores que estejam presentes em fase sólida. Nessa abordagem alternativa, o sistema Fenton heterogêneo pode operar próximo à neutralidade, fator que dispensa passos de acidificação e neutralização do efluente, evitando assim a formação de lodo de deposição, além da facilidade de recuperação do catalisador ao final do processo.

Diversos óxidos de ferro como magnetita (fórmula ideal, Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou ferridrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), têm sido usados em detrimento ao Fe^{2+} solúvel (Kwan & Voelker, 2003; Tyre et al, 1991). Sistemas redoxes heterogêneos ativos estão substituindo cada vez mais os sistemas redoxes homogêneos na pesquisa em catálise (Arends & Sheldon, 2001; Chou & Huang, 1999) e em algumas aplicações tecnológicas, como remediação de contaminações ambientais. Recentemente, um novo sistema Fenton que combina H_2O_2 com ácido orgânico (*e.g.* HCOOH) e um óxido de ferro (limonita natural) foi desenvolvido pela Petrobras do Brasil SA (Souza, 2003). Esse novo sistema é capaz de atuar na oxidação de compostos orgânicos presentes em água e em cargas de óleo.

O papel de ácidos orgânicos como os reagentes capazes de realçar a produção de $\bullet\text{OH}$ não foi ainda completamente elucidado (Ferraz et al., 2007).

Na literatura, encontra-se que H_2O_2 quando em contato com os sítios de Fe^{3+} , disponíveis nas partículas da goethita, inicia as reações em cadeia que conduzem à formação de $\bullet\text{OOH}$. Esses sítios são convertidos a Fe^{2+} que então reagem com H_2O_2 levando a formação do radical $\text{HO}\bullet$ e recuperando o sítio oxidado anteriormente presente no material (Ensing, 2003).

Dentro desse contexto, esse trabalho se propôs a avaliar o efeito do tratamento térmico da limonita, um óxido de ferro natural rico em fase goethita, sob fluxo de H_2 e realizar testes de atividade catalítica em oxidações tipo Fenton, com adição de um ácido orgânico. Os catalisadores recém preparados foram testados na oxidação de compostos orgânicos modelos de relevância ambiental. Foi verificada a atividade dos materiais em mais de um ciclo de oxidação e possibilidade de envenenamento do catalisador com os subprodutos da reação. Além disso, avaliou-se a capacidade de regeneração do catalisador após inativação, importante etapa de um processo catalítico em escala industrial.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Dentre os novos processos desenvolvidos com o objetivo de tratar efluentes complexos destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), empregados com excelentes resultados na degradação de espécies químicas recalcitrantes (Costa, 2005; Sarria et. al., 2003; Sarria, et al., 2002; Freire et al., 2000; Huang et al, 1993). Uma das vantagens dos POAs é o fato de não produzirem resíduos que necessitem de disposição futura, como é o caso da adsorção em carvão ativado, tratamento biológico sobre lodos ativados ou precipitação química (Imamura et al, 2002; Kunz et al., 2002).

Os processos oxidativos têm como principal característica a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante. O radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$) reage rapidamente e com baixa seletividade com a maioria dos compostos orgânicos, incluindo compostos refratários ou recalcitrantes. O resultado é o início de uma série de reações de degradação que pode terminar, no caso ideal, na completa mineralização dos compostos orgânicos (Li et al., 1999) como mostrado no esquema da Figura 1. De um modo geral, nesses processos, a matéria orgânica dissolvida na água é oxidada por uma seqüência de reações iniciadas, por exemplo, pela abstração de um átomo de hidrogênio do composto poluente alvo pelo radical hidroxila, transferência de elétrons ou adição radicalar. Em termos moleculares, a destruição ocorre pela cisão das ligações carbono-carbono, gerando fragmentos do composto original. Reações oxidativas subseqüentes podem transformar completamente os compostos oxidados em água e dióxido de carbono e sais inorgânicos.

PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO

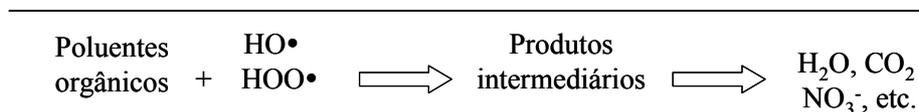


FIGURA 1- Esquema do processo de mineralização de moléculas orgânicas pelos radicais.

O radical hidroxila apresenta alto poder oxidante e baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos (Kwan & Voelker, 2003; Fernández-Alba et al., 2002). A elevada eficiência dos processos que envolvem a formação desse radical pode ser atribuída à combinação de fatores termodinâmicos (Tabela 1), representados pelo alto potencial de redução, e fatores cinéticos, favorecidos pela acelerada velocidade das reações que envolvem radicais hidroxila. Segundo Guimarães (2000) esses radicais apresentam vida curta, da ordem de nanosegundos.

TABELA 1 - Potenciais padrão de redução de algumas espécies químicas.

Espécie	Potencial de Redução (V, 25°C) x ENH*
Flúor	3,06
HO•	2,8
O (oxigênio atômico)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
KMnO ₄	1,67
Cl ₂	1,36

*ENH: eletrodo normal de hidrogênio.

Os POAs apresentam uma crescente importância devido, fundamentalmente, à sua aplicabilidade a alguns casos específicos, como contaminantes não biodegradáveis como os corantes têxteis e organoclorados (Costa, 2005). Uma característica bastante interessante dos POAs é que esses processos podem ser aplicados a efluentes cuja concentração de contaminantes, por ser muito baixa (algumas vezes em escala de $\mu\text{g L}^{-1}$) (Doménech et al., 2001; Gogate & Pandit, 2004), inviabiliza a utilização dos processos físicos de tratamento.

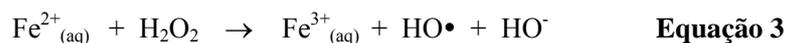
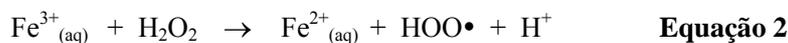
Existe um grande número de processos que podem ser utilizados para geração *in situ* de radical hidroxila, como os sistemas Fenton, na ativação de peróxido de hidrogênio, ozonólise, na ativação de ozônio, e a fotocatalise, na ativação oxigênio molecular, para em seguida destruir contaminantes presentes no meio (Kwan, 2003). Dentre esses, ênfase será dada no decorrer desse trabalho aos processos que envolvem o uso do sistema Fenton.

2.1.1 Sistema Fenton Clássico

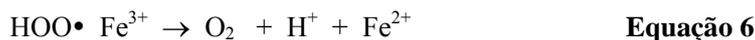
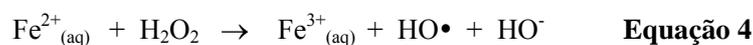
O sistema Fenton foi descoberto em 1894 e ainda hoje se apresenta como um dos mais promissores métodos para o tratamento de efluentes. O processo Fenton tradicional envolve a decomposição de peróxido de hidrogênio a formas intermediárias de radicais livres, os quais possuem potencial de redução maior que o próprio peróxido. Esse processo pode ser aplicado para efluentes, lodos ou solos contaminados, podendo causar a destruição do poluente orgânico, redução da toxicidade, aumento da biodegradabilidade, mudanças nos parâmetros de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Biológica de Oxigênio), remoção de cor e de odor (Pêra-Titus et al, 2004; Neyens & Baeyens, 2003; Ghiselli, 2001;). A reação Fenton clássica é mostrada na equação 1.



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;). Quando peróxido de hidrogênio e sais de ferro são combinados, o H_2O_2 se decompõe para produzir radicais hidroxila. Nessa circunstância, tanto sais ferrosos quanto férricos são eficientes, esses últimos, contudo, necessitando temperaturas acima de 60°C . As divergências na utilização desses cátions apresentam ainda o inconveniente relacionado à velocidade de reação da decomposição do H_2O_2 catalisada por Fe^{3+} (Equação 2, $k=0,02 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$) quando comparada à reação em que Fe^{2+} atua como promotor (Equação 3, $k=76 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$), além da baixa solubilidade do $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $k_{\text{ps}}=1,5 \times 10^{-36}$, que para valores de pH próximos a três já se encontra totalmente precipitado e, portanto, inativo no sistema Fenton.



Para um sistema catalítico que opere na presença de Fe^{2+} , o mecanismo de formação dos radicais hidroxila é conhecido como mecanismo de Haber-Wiess, (1934) mostrado pela seqüência de reações abaixo:



Na presença de peróxido, o íon Fe^{2+} sofre oxidação, passando a íon Fe^{3+} . Conseqüentemente, a molécula de H_2O_2 é reduzida e sofre cisão de suas ligações, formando o radical e o íon hidroxila. Segundo o mecanismo proposto por Haber-Weiss, esse radical pode passar por duas rotas distintas: (i) ocorre a oxidação do contaminante orgânico, (ii) pode levar à formação do radical hidroperoxido ($\text{HOO}\bullet$), com menor potencial oxidante que o radical $\text{HO}\bullet$, mas importante para fechar o ciclo catalítico, durante o processo de regeneração do Fe^{2+} .

O pH do meio reacional manifesta uma influência direta na extensão da oxidação, sendo, para sistemas Fenton, o pH ótimo próximo a três. Nesse valor, evita-se que os íons ferro, responsáveis pela ativação do peróxido de hidrogênio, sejam precipitados na forma de hidróxido (Neyens & Baeyens, 2003; Dunford, 2002, citado por Costa, 2005). Além disso, a otimização tanto da concentração do peróxido de hidrogênio como a dos íons ferrosos é fundamental, uma vez que para cada efluente vai existir uma condição mais adequada dos parâmetros mencionados (Yoon et al, 1998). De maneira geral, é bastante importante a relação entre a dosagem de oxidante e catalisador, tipo de catalisador, o tempo de reação, o pH do meio e a temperatura (Kang & Hwang, 2004; Bidga, 1995).

A relação estequiométrica para a oxidação Fenton *in-situ* é influenciada por diversas variáveis, tais como pH do meio, que determina a disponibilidade de íons ferro em solução, e a concentração do contaminante, que influencia diretamente a proporção molar entre o catalisador e o peróxido de hidrogênio requerida para a oxidação completa do composto orgânico.

A despeito disso, o reagente Fenton pode ter diferentes funções de tratamento dependendo da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Quando a quantidade de Fe^{2+} excede a de H_2O_2 , o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação química. Já com a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ contrária, o tratamento tem efeito de oxidação química (Neyens & Bayens, 2003). A maioria das aplicações comerciais do

reagente de Fenton ocorre a temperaturas entre 20 – 40°C e o tempo de reação depende de variáveis como temperatura e proporção dos reagentes.

Geralmente, o processo de oxidação empregando esse reagente é composto por três estágios: (i) ajuste de pH: a faixa de pH ideal é entre 3 e 4. Para valores de pH elevados ocorre a precipitação de Fe^{3+} ; (ii) reação de oxidação: processada em um reator não pressurizado e com agitação. É feita a adição de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio; (iii) precipitação e neutralização do efluente: deve ser feito um ajuste de pH na faixa entre seis e oito para precipitar hidróxido de ferro, o que pode ser feito com a adição de cal. Uma vantagem dessa etapa é a possibilidade de remoção de metais pesados por precipitação.

Apesar da alta eficiência e fácil implementação, o sistema Fenton homogêneo apresenta desvantagens para aplicação em larga escala, uma vez que requer quantidades estequiométricas dos reagentes e grandes quantidades de ácidos para conseguir o pH ótimo da reação. Conseqüentemente, uma série de novas reações é necessária, como a neutralização do efluente para que possa finalmente ser descartado no curso d'água. Com a neutralização, grande quantidade de lodo contendo o precipitado de Fe^{3+} é formada, o que é uma importante limitação do processo devido ao problema de disposição da lama gerada (Costa et al., 2006).

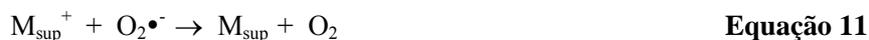
2.1.2 Sistema Fenton Heterogêneo

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 (Moura et al., 2005; Costa et al., 2003; Cuzzola et al., 2002). O desenvolvimento dos sistemas heterogêneos como uma alternativa ao processo tradicional tem recebido considerável interesse da área acadêmica. Visto que o precursor inicial é uma forma de ferro diferente de um sal ferroso,

como sistemas imobilizados de ferro em uma matriz ou mesmo óxidos de ferro, a possibilidade de precipitação do metal como hidróxido pode ser descartada.

Nesta abordagem alternativa, o sistema Fenton heterogêneo pode operar próximo a valores de pH neutro, fator que dispensa passos de acidificação e neutralização do efluente, evitando assim a formação de lodo, além da facilidade de recuperação do catalisador ao final do processo (Neyes e Bayens, 2003).

Para o sistema Fenton homogêneo, em que cátions metálicos estão presentes em meio aquoso, o mecanismo de decomposição de peróxido de hidrogênio é baseado no modelo previsto por Haber & Weiss, (1934, citado por Lin & Gurol, 1998), como anteriormente mencionado. Contudo, o mecanismo de decomposição sobre catalisadores heterogêneos não é ainda claramente estabelecido. Para decomposição sobre superfícies metálicas, segue-se o mecanismo baseado em dados cinéticos, proposto inicialmente por Weiss em 1977 e mostrado a seguir:



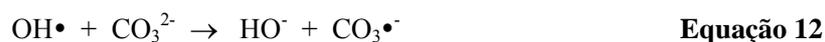
Nas equações acima, M_{sup} e M_{sup}^+ representam o metal imobilizado na superfície de uma matriz ou presente na constituição de óxidos, em sua forma fundamental, não carregada, e após oxidação. Nos processos heterogêneos, a

principal função do metal na superfície é o processo de transferência de elétrons por um mecanismo similar ao Haber-Weiss tradicional.

Diversos estudos têm mostrado que formas comuns de diferentes óxidos de ferro (α -FeOOH (Andreozzi et al, 2002; Cuzzola et al, 2002; Lu et al, 2002), γ -FeOOH (Chou & Huang, 1999), Fe₂O₃ (Costa et al., 2006; Moura et al, 2005; Oliveira, 2002; Valentine & Wang, 1998) etc) podem também catalisar a oxidação de compostos orgânicos pelo H₂O₂, visando à substituição do ferro solúvel através do sistema heterogêneo. A goethita apresenta-se como a fase mais extensivamente estudada e utilizada como precursor nesse trabalho.

2.1.3 O reagente Fenton e ferro metálico

A aplicação direta de sistemas oxidativos tipo Fenton tem mostrado uma elevada eficiência para diversos efluentes. Contudo, uma das adversidades encontrada por esses sistemas é o consumo dos radicais OH• em reações paralelas que não levam à degradação dos compostos alvos, como na formação do íon hidroxila, HO⁻, gerado pela transferência de um elétron de íons carbonato (Equação 12). O novo íon formado interfere diretamente no sistema de degradação dos compostos alvos, dada sua inatividade na oxidação de compostos orgânicos (Baird, 2002).



Essa limitação estende-se ainda para efluentes com elevada carga orgânica que apresente em sua constituição moléculas com centros deficientes de elétrons. Esses centros reagem muito lentamente com OH•, interferindo de maneira direta na vantagem cinética apresentada pelos POAs frente aos demais processos de degradação. A reação de eliminação para essas espécies é mais rápida quando as etapas iniciais do processo de degradação são redutivas em

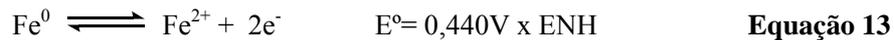
detrimento aos processos oxidativos (Pereira & Freire, 2005; Dombeck et al., 2004).

Dessa forma, o ferro de valência zero surge como uma ferramenta promissora para a remediação de compostos poluentes dessa classe. Normalmente, o sistema redutivo formado por ferro metálico permite um rápido ataque a grupos cromóforos, que reagem brandamente com o $\text{OH}\bullet$, proporcionando uma rápida descoloração de corantes do tipo azo. Além disso, o ferro utilizado apresenta uma grande vantagem econômica, visto que podem ser aplicados resíduos da indústria metalúrgica (Pereira & Freire, 2005).

No entanto, esse sistema geralmente não permite a mineralização do poluente, o que faz com que sub-produtos de redução se acumulem durante o processo (Ma et al., 2004; Liao, Kang & Hsu, 2003; Dombek et al., 2001, citado por Souza e Peralta-Zamora, 2005). Para tornar esse sistema mais eficiente para a degradação de matéria orgânica, tem sido freqüentemente avaliada a aplicação de um processo oxidativo, *i.e.* Fenton heterogêneo, combinado ao processo redutivo por ferro zero, de maneira a aproveitar a presença de Fe^{2+} decorrente do primeiro processo (Arruda, 2005; Souza & Peralta-Zamora, 2005).

Embora o processo combinado se apresente de maneira bastante promissora, a transferência de elétrons do ferro metálico à espécie poluente em meio aquoso deve ser tratada com cautela (Moura et al, 2005). Diversos estudos têm sugerido diferentes aplicações para sistemas mais ativos empregando Fe^0 (Roy et al., 2003; Cheng & Wu, 1998, citado por Moura et al., 2006; Wang & Zhang, 1997). Os trabalhos mais recentes apontam para aplicação de compósitos Fe^0 /óxidos de ferro (*i.e.* goethita, magnetita, hematita), com objetivo de melhorar a transferência de elétrons e potencializar a ação de sistemas Fenton. As vantagens seriam provenientes da possibilidade de regeneração de fases ativas nesse processo, a saber sítios de Fe^{2+} , pela doação espontânea de elétrons

de Fe^0 (Equação 13) aos cátions Fe^{3+} , remanescentes à produção dos radicais hidroxila (Moura et al, 2006; Pereira & Freire, 2005).



2.2 Óxidos de ferro

2.2.1 Ciclo e ocorrência na natureza

O ferro é o elemento mais abundante da crosta terrestre, compondo 30% da massa total do planeta. Uma pequena parte, de origem meteorítica ocorre no estado livre, mas a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre. Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro.

A maior parte do ferro na crosta está presente originalmente como Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidada na superfície a Fe^{3+} . Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são a hematita (Fe_2O_3) ou minério de ferro vermelho (70% em ferro), a goethita (FeOOH) (42% em ferro) e magnetita ou minério magnético (alto conteúdo em ferro). Os óxidos de ferro são coloridos, variando entre amarelo, marrom e vermelho, dependendo da estrutura do composto e da concentração do metal. Misturas de compostos contendo Fe^{2+} e Fe^{3+} podem apresentar tonalidade negra. Assim, o ferro é uma importante fonte de coloração presente nas rochas, como mostrado pela Figura 2.

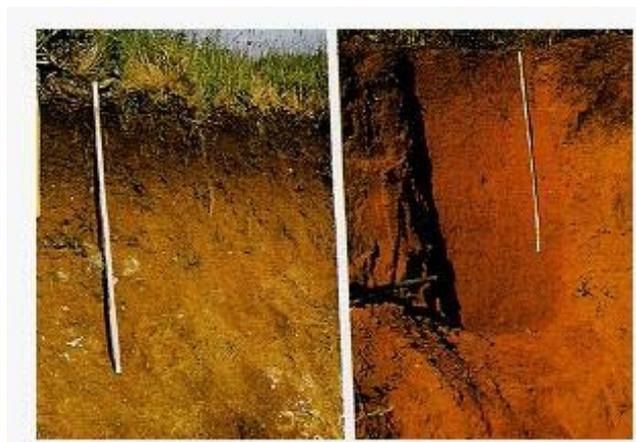


FIGURA 2- Mina natural de óxido de ferro: (a) goethita e (b) hematita, respectivamente. Fonte: Cornell & Schwertmann (1998).

A formação do minério de ferro e a precipitação de óxidos de ferro são importantes exemplos da movimentação e constante redistribuição do metal no ambiente. Em atmosfera oxidante, a formação de óxidos de Fe^{3+} foi predominante, sobretudo na superfície da Terra. Intemperismos, contudo, encarregaram-se do processo de redistribuição do metal nos vários compartimentos globais nos quais, hoje, podem-se encontrar esses compostos. O resultado geral de todos esses processos é um contínuo crescimento na necessidade global pelos óxidos de ferro, como mostrado pela Figura 3.

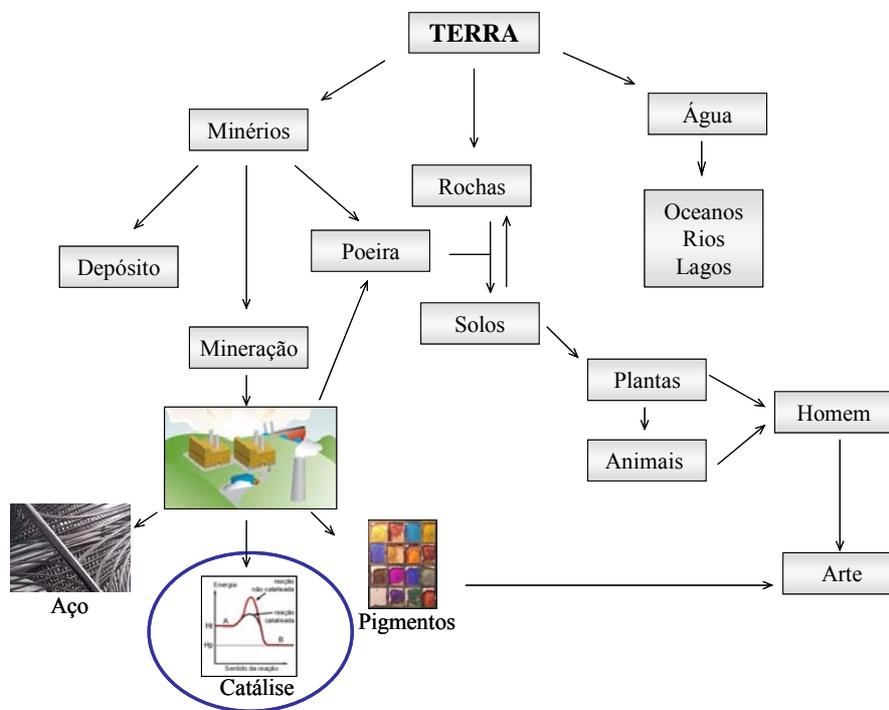
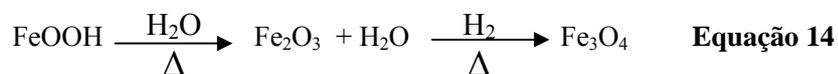


FIGURA 3- Óxidos de ferro no sistema global. Fonte: Cornell & Schwertmann (1998).

2.2.2 Interconversões entre as fases de óxidos de ferro

Uma característica dos óxidos de ferro é a variedade de possíveis interconversões entre as diferentes fases. Sob condições apropriadas, quase todos os óxidos podem ser convertidos em pelo menos duas formas (Equação 14). Em condições oxidantes, goethita e hematita são os compostos termodinamicamente mais estáveis, possíveis finalizações para diversas transformações, como mostrado na Equação 14:



Algumas transformações que podem ocorrer entre os óxidos de ferro são mostradas na Tabela 2.

TABELA 2 - Interconversões entre as fases de óxidos de ferro.

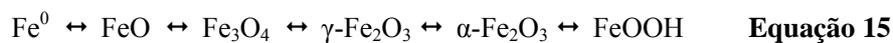
Precursor	Produto	Tipo de transformação
Goethita	Hematita	Tratamento térmico ou desidroxilação
Goethita	Maghemita	Desidroxilação térmica
Hematita	Magnetita	Redução
Magnetita	Hematita	Oxidação
Magnetita	Maghemita	Oxidação

Fonte: Cornell & Schwertmann (1998).

O produto final da desidroxilação de fases puras é, em todos os casos, a hematita. Entretanto, as fases lepidocrocita e maghemita podem ocorrer como fases intermediárias. O aquecimento de uma fase oxidada, como goethita, em atmosfera redutora promove a redução do ferro no mineral. Para óxidos-hidróxidos, essa redução é acompanhada pela perda de água em quantidades estequiométricas, exceto para casos em que moléculas de água estejam adsorvidas sobre a superfície do óxido.

2.2.3 Óxidos de ferro como catalisadores

O ferro é um elemento versátil, que pode apresentar-se em diferentes fases e, conseqüentemente, com diferentes estados de oxidação, como: Fe^0 , FeO , Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e FeOOH (Moura et al. , 2006; Lelis, 2003), como mostrado pela Equação 15.



Devido a esse comportamento químico redox, sua baixa toxicidade e baixo custo, o ferro tem sido usado extensivamente para aplicações tecnológicas, sobretudo relacionadas às reações catalíticas (Oliveira et al, 2004). Atualmente, os catalisadores a base de óxidos de ferro são largamente empregados em diversos processos industriais. Dentre esses óxidos, aqueles que apresentam maior interesse por parte da indústria são hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (fórmula ideal Fe_3O_4) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), os quais apresentam uma elevada atividade catalítica aliada a uma significativa estabilidade termodinâmica.

2.2.3.1 Limonita

Limonita (do latim *limus*, que significa prado) (Figura 4) é o termo utilizado na definição de um grupo de óxidos de ferro naturais, hidratados (óxido-hidróxido de ferro (III)), na maioria das vezes amorfos e de cor amarela ou acastanhada. Essa classe de óxidos é formada a partir da oxidação de minerais que contêm ferro.



FIGURA 4 - Limonita natural.

Por suas características naturais, a limonita freqüentemente contém cátions metálicos incorporados em sua estrutura, como consequência dos processos geoquímicos. Em alguns casos, essas impurezas podem estar a uma extensão tal que a limonita pode ser utilizada na metalurgia como matéria prima para a produção comercial das “impurezas” em estado metálico. Como exemplo, a limonita-niquelífera (limonita presente em jazidas da mineração de níquel), há pouco, era considerada como rejeito da mineração de níquel, utilizada apenas como substrato para áreas de reflorestamento. Hoje, a recuperação do níquel presente nessa limonita é economicamente viável.

Recentes estudos apontam para propriedades peculiares da limonita, como elevada área superficial e baixa compactação, o que promove um crescente interesse, sobretudo do setor industrial, na utilização desse mineral (Ferraz et al., 2007; O’Connor & Valix, 2006; Matsumura et al., 2005a; Matsumura et al., 2005b).

2.2.3.2 Goethita

A goethita é um óxido de ferro, com fórmula química $\alpha\text{-FeOOH}$, cujo etimologia constitui uma homenagem ao poeta alemão Johann Wolfgang von Goethe (1749-1823). É o primeiro óxi-hidróxido a ser formado em condições ambientes e é naturalmente encontrado em vários solos e sedimentos (Krehula et al., 2005). Na goethita, os íons Fe^{3+} estão rodeados por três átomos de oxigênio e três hidroxilas, formando uma estrutura octaédrica de $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ (Figura 5), que formam duplas cadeias compartilhando arestas e se ligam a outras cadeias por meio de compartilhamento de ápices e ligações de hidrogênio.

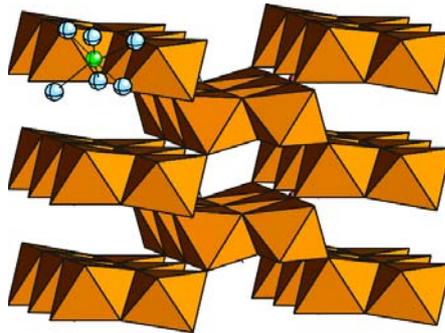


FIGURA 5 - Estrutura cristalina da goethita.

2.2.3.3 Hematita

O nome hematita (Figura 6) vem do fato de que este mineral é vermelho ocre quando transformado em pó. O óxido, de fórmula Fe_2O_3 , consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com $\frac{2}{3}$ dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros.

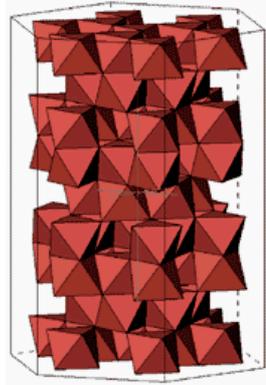


FIGURA 6 - Estrutura cristalina da hematita.

2.2.3.4 Magnetita

A magnetita difere dos demais óxidos de ferro por conter tanto íons Fe^{2+} quanto Fe^{3+} . Possui uma estrutura de espinélio invertido, com metade dos íons Fe^{3+} ocupando sítios tetraédricos e íons Fe^{2+} e a outra metade do Fe^{3+} em sítios octaédricos. A magnetita é representada pela fórmula química ideal Fe_3O_4 e sistema de cristalização cúbico. A estrutura da magnetita é mostrada na Figura 7 (a).

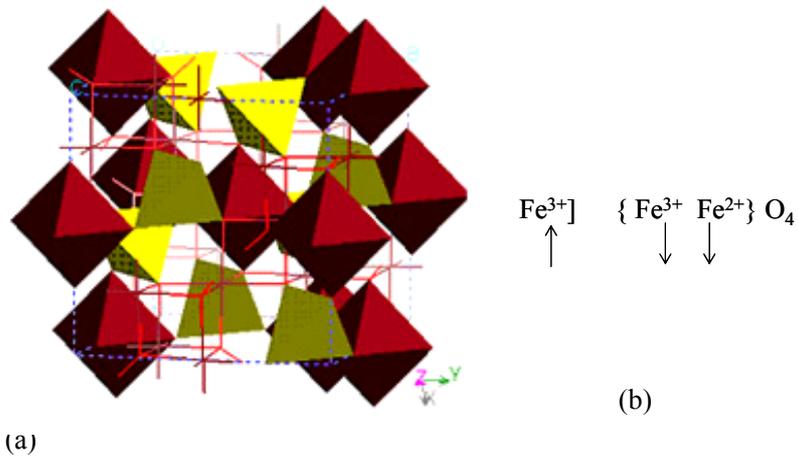


FIGURA 7 - Estrutura cristalina (a) e arranjo de *spins* (b) da magnetita.

Na estrutura da magnetita, à temperatura ambiente, os *spins* dos sítios tetraédricos e octaédricos estão orientados em forma antiparalela. Contudo, como o sítio octaédrico é preenchido pelo dobro do número de átomos de ferro do sítio tetraédrico, existe um momento magnético líquido que confere à magnetita caráter ferrimagnético, com magnetização espontânea. O arranjo de *spins* da magnetita é mostrado na Figura 7 b.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Óxido de ferro

O experimento foi conduzido no laboratório CAPQ do Bloco I do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, no período de fevereiro de 2006 a julho de 2007.

A limonita, material gentilmente cedido pela Petrobras, foi coletada em minas de óxido de ferro localizadas em Goiás-Brasil, e apresenta 45,5% de ferro, dos quais 72% apresentam na forma de goethita (α -FeOOH).

3.1.2 Tratamento térmico do material sob fluxo de H₂

Três gramas de limonita natural triturada com grau e pistilo foram inseridas em forno tubular previamente aquecido a 350°C por diferentes tempos. Na Figura 8 é mostrado um esquema do processo de tratamento, das caracterizações e dos testes catalíticos do material natural e sintéticos.

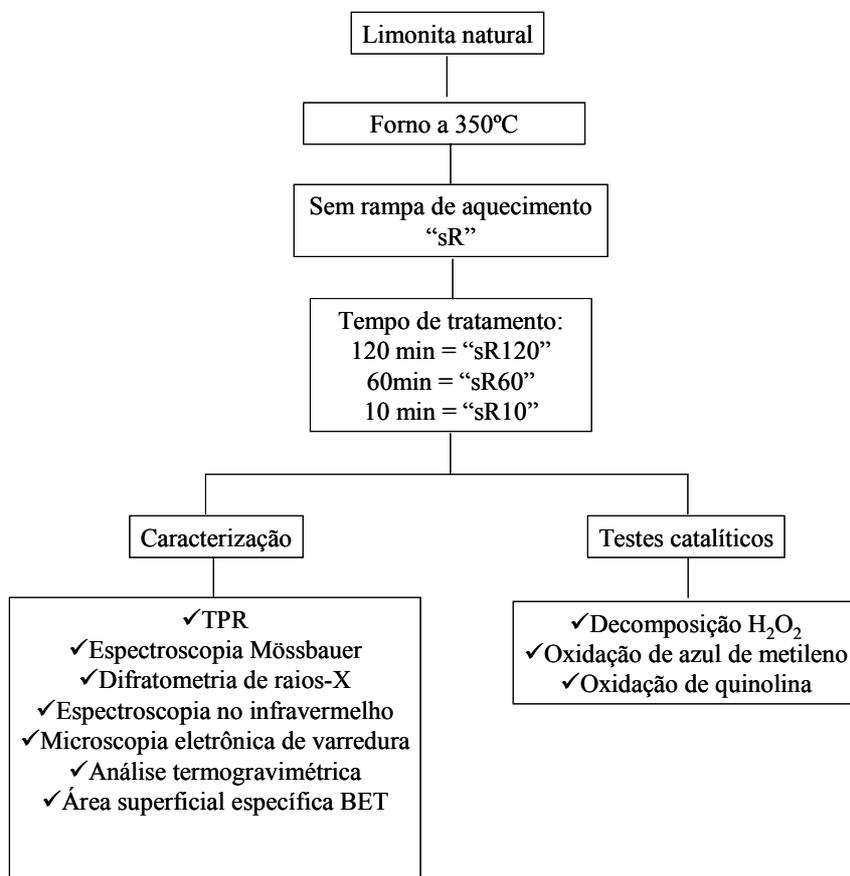


FIGURA 8 - Organograma do processo de tratamento térmico, da caracterização e dos testes catalíticos utilizando a limonita natural e os materiais sintéticos.

Anteriormente à inserção no forno, o material foi purgado com H₂ por dois minutos. Durante o tratamento, para maior homogeneidade do material reduzido, a cada minuto realizou-se uma rotação de 180° no tubo de quartzo. O

resfriamento até a temperatura ambiente foi realizado sob fluxo de H_2 . Em aproximadamente $25^\circ C$, antes da remoção do material de tubo de quartzo, o fluxo de hidrogênio foi alterado para N_2 (10 mL min^{-1}), a fim de evitar a re-oxidação do catalisador na presença de oxigênio atmosférico. O material reduzido foi transferido para frascos e armazenado em atmosfera inerte. A Figura 9 representa um esquema da montagem utilizada para redução térmica da limonita.

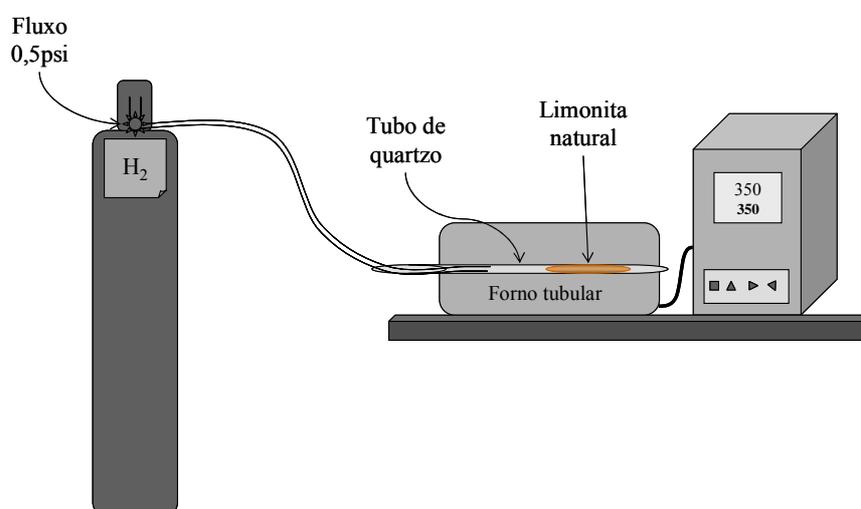


FIGURA 9 - Esquema da montagem utilizada para o tratamento térmico da limonita natural.

3.2 Caracterização dos materiais

Os materiais tratados foram nomeados de acordo com o tempo de tratamento, como mostrado na Tabela 3.

TABELA 3 - Nomenclatura dos catalisadores obtidos pelo tratamento térmico da limonita natural sob fluxo de 10 mL min⁻¹ de H₂.

Denominação do catalisador	Tempo de tratamento / min	Temperatura de tratamento / °C
sR120	120	350
sR60	60	350
sR10	10	350

3.2.1 Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os testes de redução à temperatura programada (TPR) (Chembet 3000, Quantachrome) foram realizados pelo monitoramento de consumo de hidrogênio por meio de um detector de condutividade térmica. Foram empregados 40 mg de amostra, mistura 5% de H₂ em N₂, com fluxo de 80 mL min⁻¹. A atenuação de trabalho foi ajustada para 16, a corrente do equipamento calibrada em 150 mA. A taxa de aquecimento do forno com controle de temperatura durante a análise foi de 10°C min⁻¹, de 40°C a 980°C.

3.2.2 Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro de Raios-X-Rigaku Geigerflex, munido de tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando radiação K α do Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), corrente de 30mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de 1° θ min⁻¹, usando a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de 20° e 80°. Para efeito de calibração, foi usado NaCl como padrão interno.

3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr.

3.2.4 Análise Térmica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se o aparelho TG-DTA MOD 8065 D1, da Shimadzu e permitiram acompanhar o processo de oxidação dos catalisadores tratados termicamente bem como a desidroxilação da goethita a hematita. Foi utilizado termistor de Pt e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como material de referência. Cerca de 5,0mg das amostras foram aquecidas continuamente com temperatura variando de 25 a 700°C, taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} , sob fluxo de ar.

3.2.5 Espectroscopia Mössbauer

A série de limonitas natural e sintéticas foram submetidas à análise por espectroscopia Mössbauer, utilizando-se um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250, fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$. As amostras foram diluídas em sacarose, na proporção de 1:2 e acondicionadas em pastilhas, utilizadas como absorvedores. Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente (25°C), a velocidade de 10,356 mm s^{-1} . As calibrações foram realizadas com folha de ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$).

3.2.6 Área Superficial Específica (BET)

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas a 77K em um aparelho Autosorb 1, Quantachrome. A amostra foi previamente tratada a 300°C sob fluxo de nitrogênio por três horas. A distribuição de tamanhos de

poros foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N₂ usando o método BJH. A área superficial específica foi calculada utilizando a equação BET na região de baixa pressão ($p/p_0=0,200$).

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico LEO EVO 40XVP, usando uma tensão de 25 kV. A amostra foi colocada sobre a superfície do suporte de alumínio coberto com fita de carbono dupla face. O material foi coberto com uma camada delgada de ouro de poucos Å de espessura em uma evaporador (Balzers SCD 050).

3.3 Testes catalíticos

3.3.1 Decomposição de H₂O₂

Para a decomposição de peróxido de hidrogênio (VETEC, 30% p/p) foi utilizado o sistema mostrado na Figura 10.

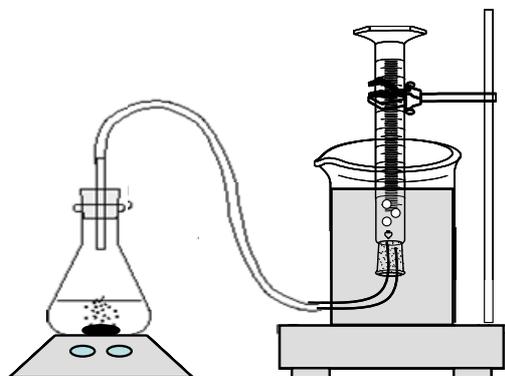
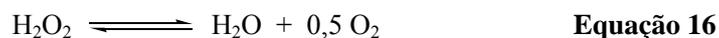


FIGURA 10 - Sistema utilizado no estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de H_2O_2 .

A decomposição do peróxido foi medida pela quantidade volumétrica de O_2 formada (Equação 16), em um sistema fechado, contendo 2,0 mL de solução 30% de H_2O_2 , 5,0 mL de água destilada e 30,0 mg dos óxidos de ferro, sob agitação magnética em temperatura ambiente. O volume de O_2 liberado na reação foi medido pelo deslocamento da coluna de água em uma proveta invertida.



A decomposição de H_2O_2 pelos diferentes materiais foi também realizada na presença de compostos orgânicos, como vermelho reativo (New cor), azul de metileno (Proquimios) e quinolina (Sigma) (Figura 11), na concentração de 50 mg L^{-1} .

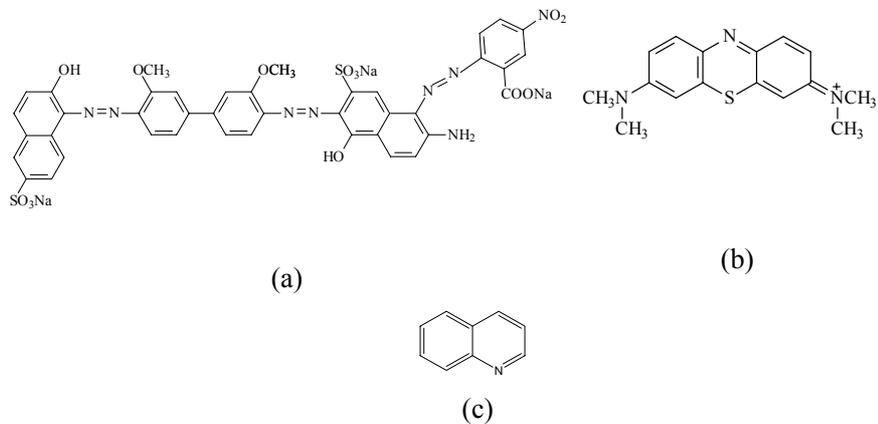


FIGURA 11 - Estrutura dos orgânicos utilizados na decomposição do peróxido de hidrogênio pelos diferentes óxidos de ferro: (a) vermelho reativo, (b) azul de metileno e (c) quinolina.

3.3.2 Oxidação do corante azul de metileno (AM)

3.3.2.1 Utilização do sistema H_2O_2 //catalisador

Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se 10 mg de catalisador, 9,9 mL da solução de azul de metileno 50 mgL^{-1} (Figura 10-b), empregado como molécula modelo, e 0,1 mL de H_2O_2 30% p/p. Os testes de oxidação do corante foram monitorados por medidas espectrofotométricas em um equipamento UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em $\lambda = 665 \text{ nm}$. Também foram realizados espectros de varredura no estudo cinético da oxidação do AM, com leituras entre 400 e 800 nm. A concentração utilizada nos experimentos foi calculada a partir da curva de calibração do azul de metileno.

3.3.2.2 Utilização do sistema H₂O₂//HCOOH//catalisador

O mesmo estudo cinético para oxidação do azul de metileno foi realizado, empregando-se agora um sistema H₂O₂//HCOOH//catalisador, para avaliação do efeito da adição de ácido fórmico no meio reacional. Cerca de 120 minutos anteriores ao início da reação, prepara-se uma solução equimolar de H₂O₂ e HCOOH (Isosfar, 89%). Na oxidação, empregam-se 10 mg de catalisador, 9,9 mL da solução do corante e 0,1 mL de mistura H₂O₂//HCOOH. O desaparecimento da cor foi monitorado de maneira análoga ao processo descrito 3.3.2.1.

Como o desaparecimento da cor não implica na total mineralização do composto orgânico, foram realizados estudos por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (Agilent-1100) para acompanhar a possível formação de intermediários. Como a molécula do azul de metileno é catiônica, a adição de tampão para ionização do composto foi desnecessária. As amostras foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de 5 μ L min⁻¹, controle de carga no quadrupolo (ICC) ajustado para 30000. A temperatura do gás de secagem (N₂) foi de 325°C e fluxo de 6 L min⁻¹, a pressão do N₂ do *spray* foi ajustada para 10 psi. A Figura 12 mostra um esquema do processo de oxidação do corante.

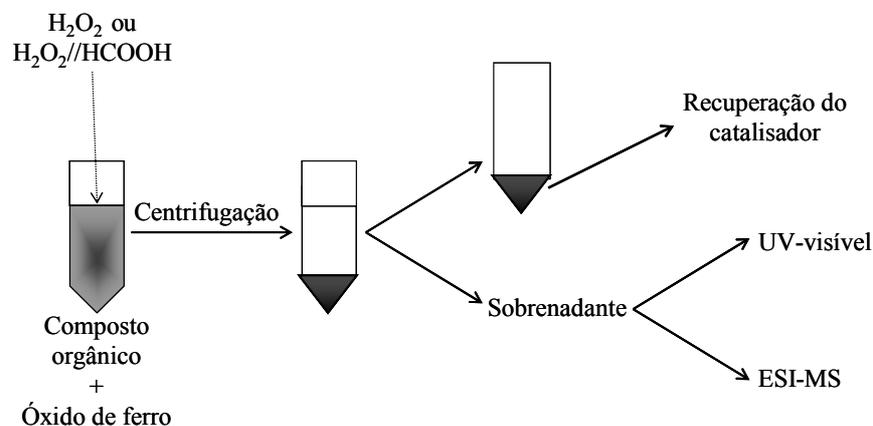


FIGURA 12 - Esquema do processo de oxidação do corante azul de metileno.

3.3.3 Oxidação da quinolina

Os estudos da oxidação de quinolina (Figura 12-c) foram feitos utilizando-se 10 mg de catalisador, 0,1 mL de mistura equimolar de $H_2O_2/HCOOH$ e 9,9 mL de quinolina 10 mg L^{-1} . O monitoramento da oxidação foi realizado por espectrometria de massas com ionização por electrospray, com massa alvo 130 ($129 + H^+$) e mesmas condições descritas no item 3.3.2.2. Cabe ressaltar que nesses testes não foram realizadas análises por espectrometria UV-visível devido à sobreposição das bandas de absorção do peróxido de hidrogênio e da quinolina.

3.4 Testes de reutilização do catalisador

Os testes de reutilização do catalisador foram realizados empregando-se 30 mg de óxido de ferro, 29,7 mL de AM 50 mg L^{-1} e 0,3 mL da mistura $H_2O_2/HCOOH$. Após quatro horas de reação, o material foi centrifugado e o

sobrenadante analisado por medidas espectrofotométricas em um equipamento UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC, em $\lambda=665$ nm). O óxido foi lavado com água destilada e acetona (VETEC) até a total remoção do corante. O material foi seco à temperatura ambiente e uma nova carga de AM na mesma concentração e mistura oxidante adicionada. Esse procedimento foi repetido até que a absorbância final da solução fosse equivalente a absorbância da solução padrão, como mostrado na Figura 13. Após inativação do catalisador, o mesmo foi analisado por TPR, nas mesmas condições descritas no item 3.2.1. O experimento foi realizado em triplicata.

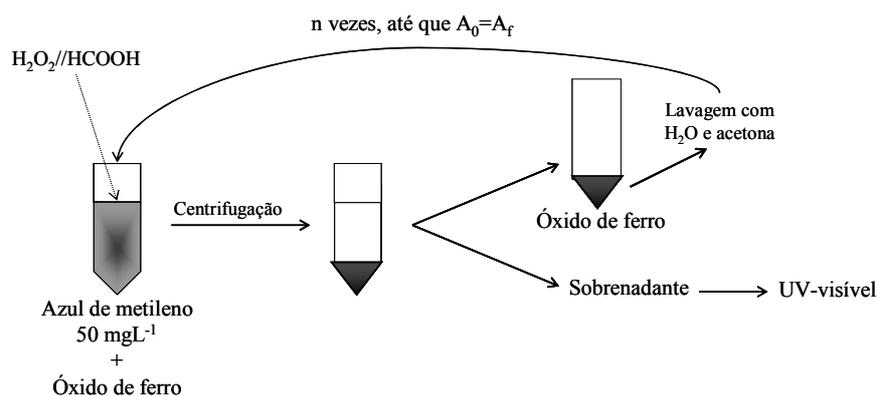


FIGURA 13 - Esquema do processo de reutilização do catalisador. A_0 e A_f denotam a absorbância inicial e final da solução de AM; n corresponde ao número de ciclos de reação até a inativação do catalisador.

3.5 Regeneração do catalisador

A regeneração da atividade catalítica do material foi realizada submetendo-o a um novo tratamento térmico, semelhante ao descrito no item 3.1.2 desse trabalho. O material, após a perda da atividade, foi lavado com H₂O destilada e acetona até a total remoção do corante. Os materiais foram secos em temperatura ambiente e re-tratados termicamente. Após resfriados (25°C), a atividade catalítica dos materiais foi avaliada pela oxidação do azul de metileno, monitorada por UV-visível.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte do trabalho serão apresentados os resultados obtidos com relação à caracterização da limonita natural e tratada termicamente sob atmosfera de H_2 . Ainda nesse capítulo, serão tratados os resultados referentes aos testes catalíticos empregados para avaliação da eficiência dos catalisadores, a saber: ensaios de degradação do corante azul de metileno e da quinolina, em meio aquoso, e testes de decomposição de peróxido de hidrogênio.

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Estudos por Redução à Temperatura Programada (TPR)

Nos experimentos de redução à temperatura programada, submeteu-se o material a uma varredura de temperatura, com taxa de aquecimento programada, sob fluxo de H_2/N_2 , avaliando-se o consumo de hidrogênio relativo à redução gradual da amostra em temperaturas específicas. O equipamento dispõe de um detector de condutividade térmica que monitora o consumo do gás redutor, sendo possível identificar a temperatura na qual há a transição de fases. Para óxidos de ferro, esta é uma análise de grande utilidade, uma vez que além de identificar as fases de ferro presentes, também fornece subsídios para determinação quantitativa do tipo de óxido bem como sua estabilidade à redução química. O TPR para limonita natural é mostrado na Figura 14.

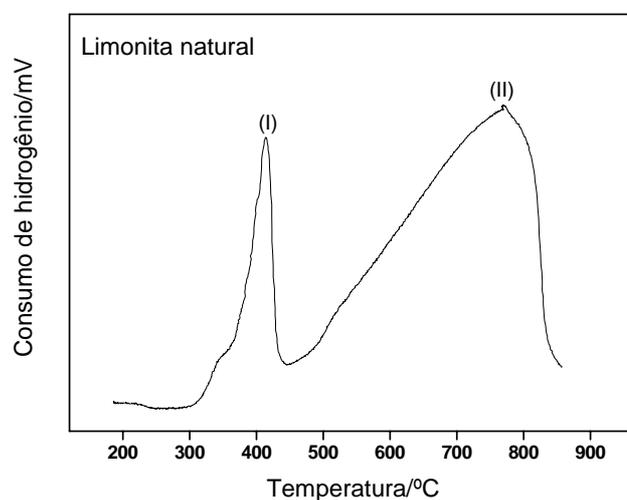
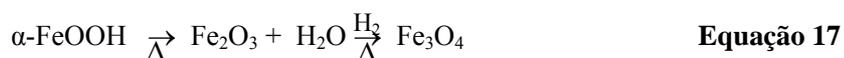


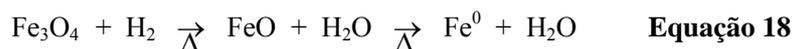
FIGURA 14 - Perfil de redução à temperatura programada (TPR) para limonita natural.

O TPR obtido, Figura 14, mostra claramente duas regiões de consumo de hidrogênio. Para a limonita natural, observa-se o início do consumo de H₂ próximo a 300°C e um acentuado aumento na taxa de redução, mostrado pelo intenso sinal centrado próximo a 400°C, referente à redução da fase hematita (Fe₃O₄) proveniente da desidratação da goethita (α-FeOOH), à magnetita (Fe₃O₄) (Equação 17), assinala por (I) no gráfico.



O perfil TPR para limonita natural (Figura 14) mostra ainda uma segunda região de consumo de H₂, representado por (II), entre 500°C e 900°C. Esse sinal não apresenta a mesma simetria exibida pelo primeiro pico devido à

conversão da magnetita à ferro zero, passando por uma fase metaestável, referente à formação de wüstita (Equação 18).



Nessa parte da discussão cabe ressaltar a escolha da temperatura de tratamento da limonita, 350°C. Nessa temperatura seria formada uma parcela de Fe_3O_4 , fase ativa no processo Fenton. O material ideal seria um compósito que mantivesse a estrutura interna da limonita natural, ou seja, um “bulk” com ferro oxidado que conservasse suas propriedades físicas, porém que apresentasse em sua superfície sítios de Fe^{2+} , os quais seriam responsáveis pela formação de radicais $\text{HO}\cdot$. De acordo com a Figura 14, à 350°C há uma evidente redução de fases oxidadas sem, contudo, indicar a etapa final relacionada à conversão total dessa fase à magnetita, como pode ser observado próximo a 450°C. Na temperatura de tratamento, 350°C, espera-se uma superfície contendo Fe^{2+} e um interior contendo Fe^{3+} preservado, como mostrado na Figura 15.

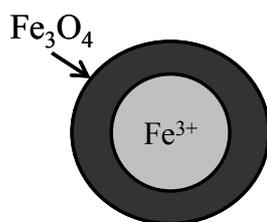


FIGURA 15 - Esquema da formação de fase reduzida na superfície da goethita presente na limonita após tratamento térmico com H_2 .

Para os tratamentos, a temperatura de redução foi mantida em 350°C e verificou-se o tempo de redução. Foram selecionados os tempos de 120, 60 e 10 minutos de tratamento com H₂. As amostras obtidas, limonitas sem rampa de aquecimento sR120, sR60 e sR10, foram também caracterizadas por TPR e os resultados são mostrados na Figura 16.

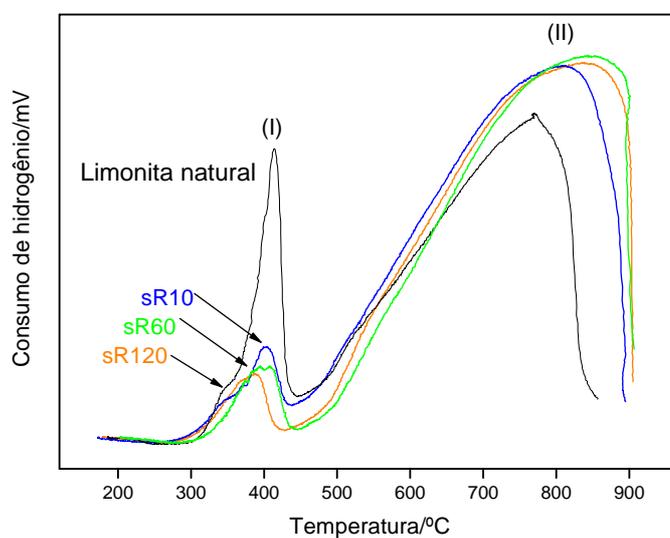


FIGURA 16. Análise de redução à temperatura programada para os materiais tratados termicamente com H₂ a temperatura de 350°C por 10, 60 e 120 minutos, sR10, sR60 e sR120, respectivamente.

A Figura 16 mostra que o tratamento diminui consideravelmente as fases oxidadas, como mostrado pela diminuição do sinal referente ao pico (I). Contudo, os tratamentos escolhidos não reduzem totalmente os materiais, como pode ser observado pelo consumo de H₂ remanescente ao tratamento (pico (I)).

4.1.2 Análises por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A análise por FTIR é uma ferramenta bastante útil na identificação de fases de ferro, dada as vibrações diferenciadas exibidas por esses materiais. Os espectros de FTIR para a limonita natural e os materiais submetidos ao tratamento térmico são mostrados na Figura 17.

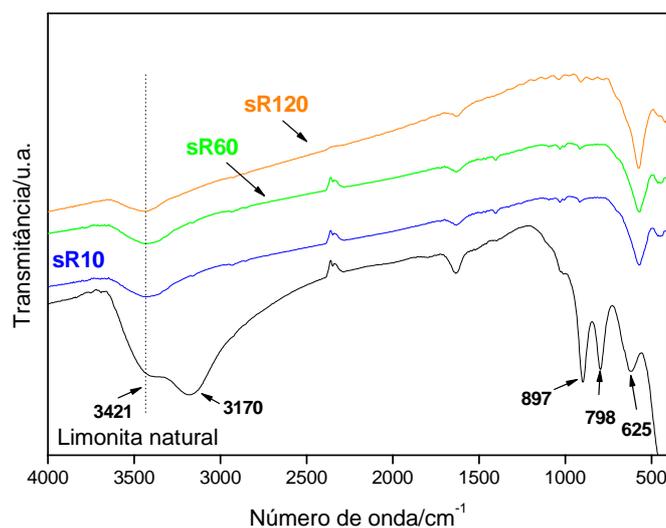


FIGURA 17 - Espectroscopia na região do infravermelho para os catalisadores.

De acordo com os resultados da espectroscopia na região do infravermelho pode-se observar bandas intensas características da fase goethita na limonita natural. Segundo Cornell e Schwertmann (1998), a banda em 3421 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento O-H de grupos hidroxilas superficiais de óxidos de ferro enquanto que o sinal em 3170 cm⁻¹ refere-se ao estiramento de grupos O-H internos da estrutura da goethita. As vibrações em 897 e 798 cm⁻¹ estão relacionadas a deformação angular O-H dentro e fora do plano e,

associadas a vibração em 625 cm^{-1} , Fe-O, são freqüentemente utilizadas na identificação da fase goethita. A Figura 18 mostra as espécies coordenadas ao átomo de Fe em um arranjo octaédrico de goethita.

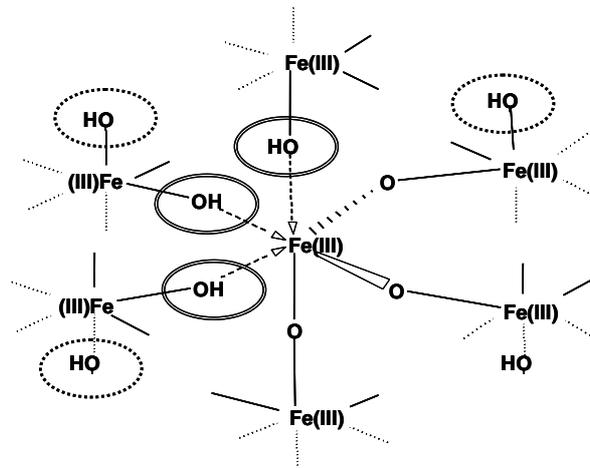


FIGURA 18 - Representação das espécies coordenadas ao átomo de Fe^{3+} na goethita.

Para os materiais tratados termicamente (sR10, sR60 e sR120), a análise por FTIR apresentou perfil bastante modificado. Comparando-se os materiais, observa-se que as bandas relacionadas à vibração O-H dentro e fora do plano têm sua intensidade diminuída sensivelmente nas amostras tratadas. Apenas leves sinais que possivelmente identificam essas bandas estão presentes, evidenciando a redução dos sítios mais externos da limonita natural. As bandas referentes às vibrações Fe-O (625 cm^{-1}) e O-H superficial, relacionada possivelmente à presença de água adsorvida ou O-H terminais, em 3421 cm^{-1} , são evidentes em todos os materiais.

4.1.3 Análises por DRX

As análises por DRX da limonita natural e dos materiais tratados com H_2 são mostradas na Figura 19. Na Figura 19a é apresentado o difratograma para a limonita natural com reflexões largas centradas em $2\theta = 21$ e 36° , característicos da fase goethita, seu constituinte majoritário. A cristalinidade apresentada por esse material está de acordo com a literatura de mineralogia, que associa a limonita a espécies com pequeno tamanho de cristalitos e baixa cristalinidade. Além disso, foram observadas difrações em aproximadamente 35° e 50° , referentes à hematita.

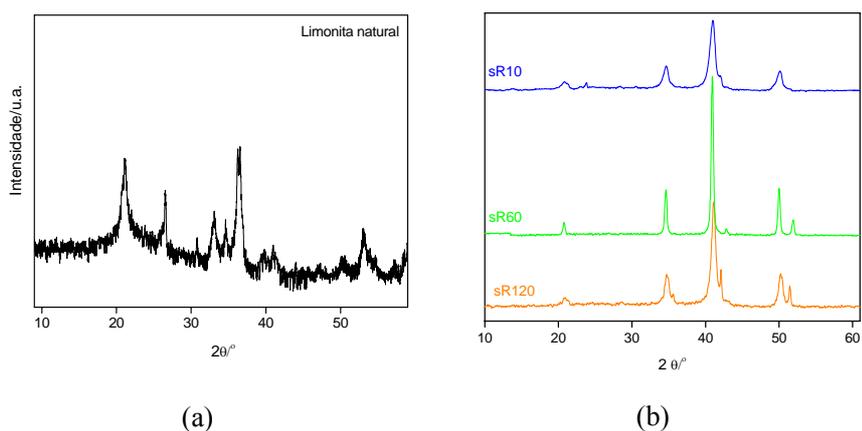


FIGURA 19 - DRX para as limonitas natural (a) e tratadas termicamente com H_2 a temperatura de $350^\circ C$ por 10, 60 e 120 minutos, respectivamente, (b).

As análises de DRX para os materiais tratados termicamente, limonita sR10, sR60 e sR120 (Figura 19b), mostraram que a redução térmica leva à formação de uma nova fase de ferro, com cristalinidade significativa e

proporcional ao tempo de exposição ao fluxo de H₂ durante o tratamento. Para os materiais sR10 e sR60, as reflexões em $2\theta = 34, 41$ e 50° indicam a formação de magnetita, havendo, contudo, difrações presentes na limonita natural ($2\theta = 21^\circ$ e 50°) e referentes às fases goethita e hematita remanescentes ao tratamento. O material sR120 apresenta sinais intensos referentes a formação de magnetita ($2\theta = 35$ e 41°) e podem ser observados ainda os sinais relacionados à presença de goethita e hematita. Diferentemente, nesse material são observadas reflexões em $2\theta = 42^\circ$, provenientes da formação de Fe⁰.

O tamanho médio de cristalito para as diferentes fases do material foi calculado aplicando-se a equação de Scherrer (Klug & Alexander, 1954), $d = k/\beta\cos\theta$, em que d representa o diâmetro médio das partículas, k é a constante de Scherrer, que depende da morfologia dos cristais, λ é o comprimento da radiação X utilizada, nesse caso $K\alpha$ do Cu ($1,5418 \text{ \AA}$), β corresponde ao valor da largura máxima a meia altura da reflexão de interesse. A Tabela 4 apresenta os resultados para o tamanho médio de partícula das limonitas natural e tratadas termicamente, na qual se observa que com o aumento no tempo de tratamento térmico obtêm-se fases significativamente mais cristalinas e com tamanhos de cristalitos maiores.

TABELA 4 - Diâmetro médio dos catalisadores obtidos pelo tratamento térmico da limonita natural.

Material	Tamanho de partícula/nm
Limonita natural	11
sR10	11
sR60	12
sR120	14

4.1.4 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica importante não apenas na identificação das espécies de ferro como também fornece informações acerca da cristalinidade e do ambiente químico dos átomos de ferro. Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente para as limonitas natural e tratadas são mostrados na Figura 20. Para limonita natural, o espectro foi ajustado com dois dupletos. Os materiais tratados termicamente mostram um ajuste dado por dois sextetos combinados com um dupletto. O material sR120 apresenta uma mistura de fases de ferro, na qual o ajuste teórico foi obtido pela junção de três sextetos e um dupletto. Os parâmetros de ajuste dos espectros são mostrados na Tabela 5.

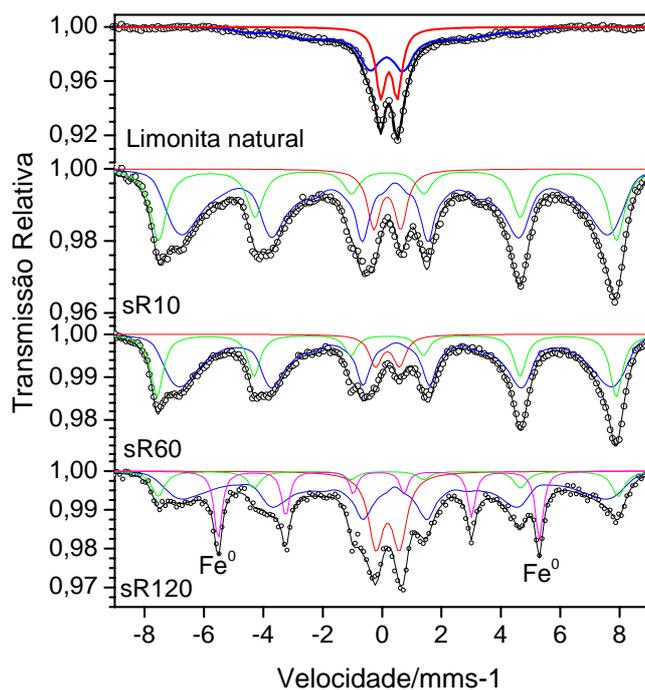


FIGURA 20 - Espectro Mössbauer à temperatura ambiente para limonita natural e amostras após redução a 350°C com H₂.

Para a limonita natural, a presença do duplete central está relacionada ao pequeno tamanho de partícula da goethita que forma o mineral. Esse duplete central, relaxação superparamagnética, provoca a convolução dos demais sinais que constituiriam um sexteto, não fornecendo indicações qualitativas significativas referentes às características constitucionais da limonita, sendo necessária a análise a baixa temperatura.

Para amostra sR10, observa-se o surgimento de uma nova fase, confirmando os dados de DRX. O sinal referente ao duplete central que apareceu na limonita natural ainda está presente, sugerindo a permanência de fases oxidadas remanescentes ao tratamento no material. Para essa amostra, são observados ainda dois sextetos em que estão presentes os sítios A e B. O sítio A é referente a presença de Fe^{3+} tetraédrico enquanto que o sítio B é formado por Fe^{2+} e Fe^{3+} , de coordenação octaédrica, característico da magnetita. Os parâmetros hiperfinos característicos para os sítios A e B são mostrados na Tabela 5.

TABELA 5 - Parâmetros Mössbauer para a limonita natural e após o tratamento térmico.

Amostra	Sítio ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	RA/%
Limonita natural	Limonita	0,329(3)	-0,25(2)	37,8(1)	66(2)
	$^{VI}\text{Fe}^{3+}$	0,315(2)	0,60(1)		34(2)
Limonita sR10	{Mt}	0,534(3)	-0,019(2)	45,0(1)	62,5(2)
	[Mt]	0,290(1)	-0,007(9)	47,8(2)	28,5(2)
	Fe^{3+}	0,280(2)	1,01(1)		9,0(2)
Limonita sR60	{Mt}	0,569(2)	-0,030(7)	45,9(4)	65,1(2)
	[Mt]	0,266(1)	-0,014(6)	47,96(2)	28,0(2)
	Fe^{3+}	0,286(2)	0,91(1)		6,9(2)
Limonita sR120	{Mt}	0,536(3)	-0,02(1)	45,8(3)	53(2)
	[Mt]	0,306(1)	0,03(2)	48,0(2)	11(2)
	$^{VI}\text{Fe}^{3+}$	0,301(2)	0,80(3)		18(2)
	Fe^0	0	0	33,5(1)	18(2)

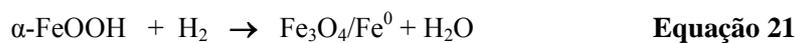
δ = deslocamento isomérico relativo ao $\alpha\text{-Fe}$; ε = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino; AR = área relativa do espectro, [Mt] = Fe^{3+} tetraédrico; {Mt} = Fe^{3+} e Fe^{2+} octaédrico.

À temperatura ambiente, os parâmetros hiperfinos para a limonita sR60 mostram a presença dos mesmos sextetos característicos dos sítios tetraédricos e octaédricos de magnetita, com valores de 46 e 48 T. Observa-se uma magnetita melhor formada com o aumento no tempo de tratamento do material, corroborando os dados de DRX. Diferentemente das demais amostras, a limonita sR120 apresenta um sinal com campo hiperfino de 33 T (Tabela 5), característicos da formação de ferro zero no material. Esse dado confirma o resultado da DRX, em que a reflexão em $2\theta = 42^\circ$ sugere a formação da fase metálica. Nesse material ainda estão presentes os sextetos cujos parâmetros

identificam sítios A e B, porém com intensidade significativamente menor que no material sR60. Isso sugere que os sítios característicos da formação de magnetita, A e B, estão agora sendo reduzidos para formação de ferro metálico, como mostrado pelas Equações 19 e 20:



A limonita tratada termicamente por 120 minutos, sR120, apresenta assim uma mistura de fases, em que predominam magnetita e ferro metálico. Dessa forma, a equação esquemática que representa o tratamento térmico da limonita natural pode ser descrita como:



Após o tratamento térmico, pode-se observar ainda a presença do duplete central, presente na limonita natural, sugerindo a presença de fases oxidadas localizadas provavelmente nas regiões mais internas do material. A Figura 21 mostra a porcentagem de fases de ferro presentes nos catalisadores, obtidas a partir dos dados Mössbauer.

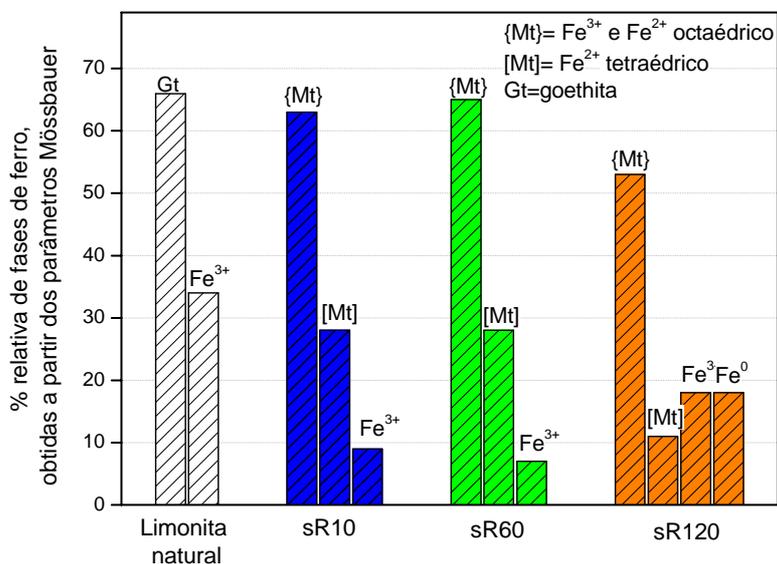


FIGURA 21 - Relação entre as fases de ferro presentes na limonita natural e nos materiais tratados com H₂ a 350°C nos tempos de 10, 60 e 120 minutos, respectivamente (% obtidas de ajuste dos espectros Mössbauer).

De acordo com a Figura 21, os sítios de Fe³⁺ tetraédricos de magnetita são responsáveis por cerca de 63% dos sinais na limonita sR10, enquanto que os sítios de Fe³⁺ de metal disperso ou possivelmente de goethita contribuem com aproximadamente 9% das transmissões. Resultado semelhante foi obtido para limonita sR60, em que estão presentes as mesmas fases de ferro observadas na limonita sR10. Pode-se observar um pequeno aumento na proporção de sítios octaédricos referentes à magnetita formada na amostra sR60, 65%, enquanto que o teor de Fe³⁺ disperso é reduzido a 7%. Novamente, para o catalisador sR120, a contribuição dos sítios de magnetita é reduzida a apenas 11%. Por outro lado, sítios relacionados à espécie Fe⁰, ausentes nos dois outros catalisadores, foram

responsáveis por aproximadamente 19% de área nos ajustes dos espectros Mössbauer.

A Figura 22 apresenta o espectro Mössbauer para a limonita natural obtido a 110 K.

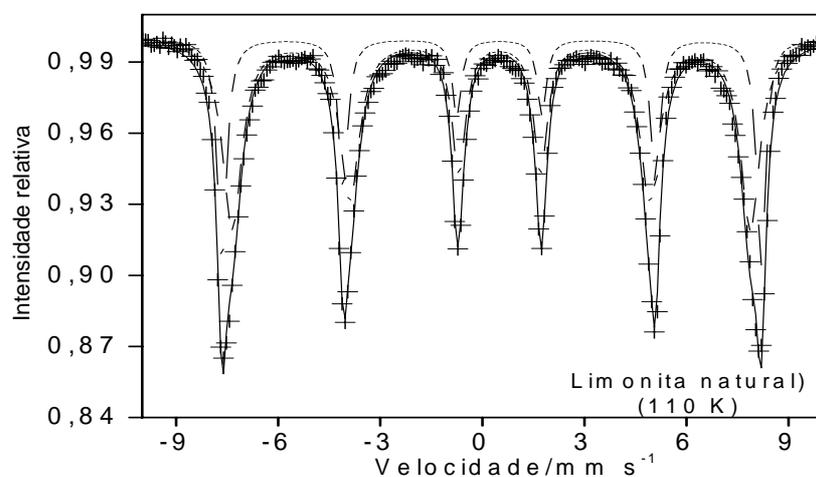


FIGURA 22 - Espectro Mössbauer 110 K para limonita natural .

O comportamento super-paramagnético das goethitas tem sido atribuído à redução do acoplamento magnético entre os cristalitos e a elevada concentração de sítios vacantes (Oliveira et al. 2000). O espectro Mössbauer da Figura 22 a 110 K consiste em um sexteto com campo hiperfino $B_{hf} = 32$ T, mostrando claramente que o duplete no espectro obtido à temperatura ambiente é devido ao pequeno tamanho de partícula da goethita presente na limonita natural.

Devido às semelhanças na constituição química e propriedades catalíticas dos materiais sR10 e sR60, esse último material será omitido, ficando

a discussão ao longo desse trabalho referente apenas aos materiais sR10 e sR120. Para essas duas amostras foram feitos espectros Mössbauer CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) a fim de avaliar a disposição superficial dos óxidos de ferro. Os espectros são mostrados na Figura 23.

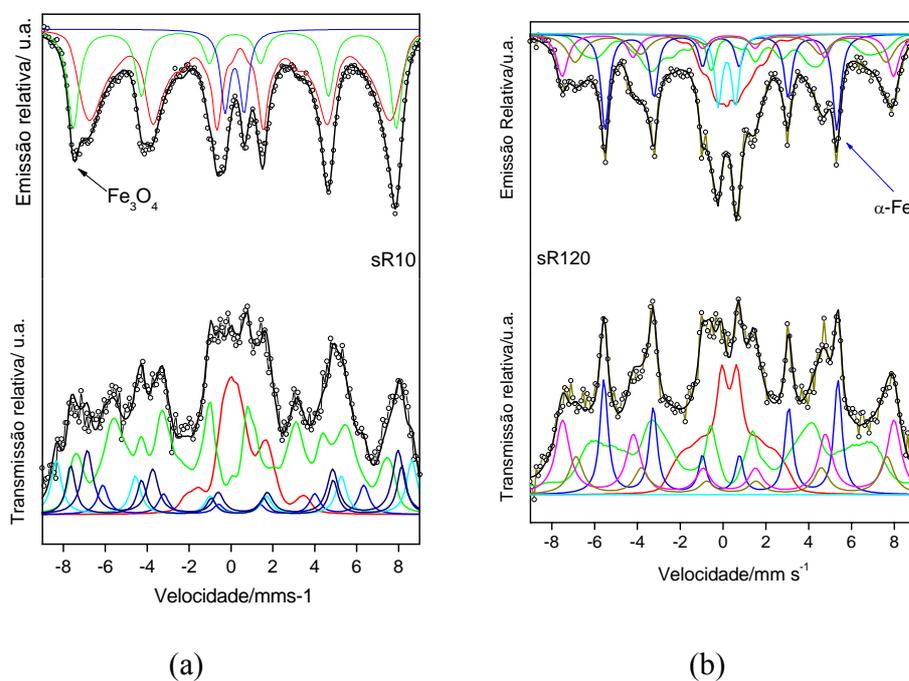


FIGURA 23 - Espectro Mössbauer CEMS à temperatura ambiente para as amostras (a) sR10 e (b) sR120.

No espectro CEMS da amostra sR10, observou-se que cerca de 93% das emissões são provenientes de fase magnetita. O espectro CEMS para amostra sR120 confirma a mesma natureza das fases anteriormente descritas, pelo

espectro de transmissão. Lembrando que a espectroscopia Mössbauer CEMS fornece informações apenas sobre as camadas mais externas do material, a magnetita, agora, contribui com 74% dos sítios de ferro avaliados enquanto que o ferro metálico permanece com resposta correspondente a 19% da área espectral relativa. Além disso, os resultados CEMS para os dois materiais sugerem a presença de uma superfície bastante heterogênea e com elevado grau de desorganização das fases de ferro, mostrado pelo intenso número de ajustes necessários para essas amostras.

4.1.5 Análises por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica estrutural da limonita natural e após o tratamento térmico é mostrada na Figura 24. A partir da MEV constatou-se que a limonita natural se apresenta como aglomerados de partículas esféricas, com tamanho irregular. Após o tratamento por 10 minutos, sR10, não foi possível observar nenhuma alteração estrutural no material, que manteve o mesmo aspecto morfológico da limonita natural. Para o material sR120, foi possível a visualização de formas octaédricas, com cristalinidade significativamente maior, se comparado a limonita natural. Além disso, pode-se observar a formação de aglomerados maiores, provavelmente resultantes do aumento da cristalinidade do material.

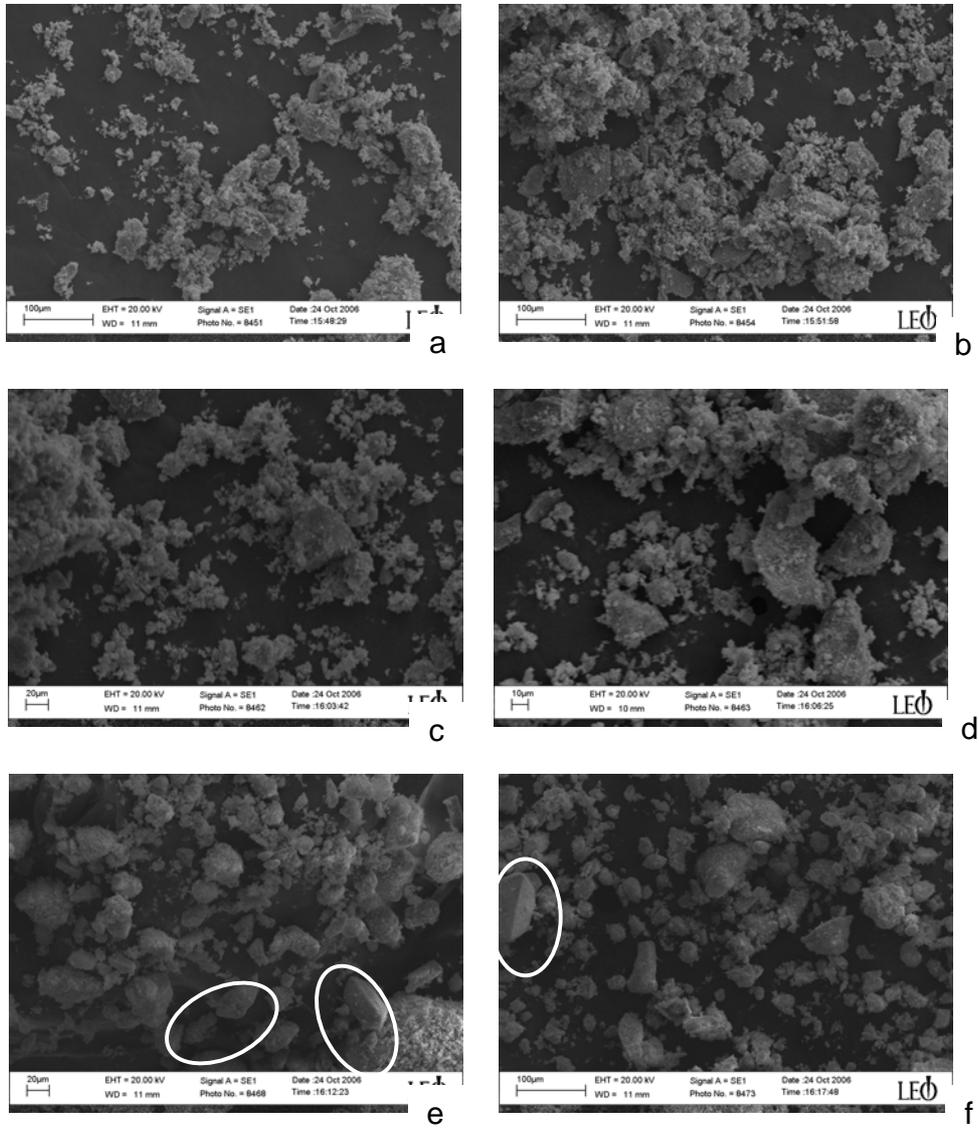


FIGURA 24 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura da limonita natural (a-b), sR10 (c-d) e sR120 (e-f).

4.1.6 Análise Térmica

As análises por termogravimetria conduzidas em ar permitiram acompanhar a decomposição da goethita do precursor e o ganho de massa referente à oxidação dos compostos tratados, como mostrado na Figura 25.

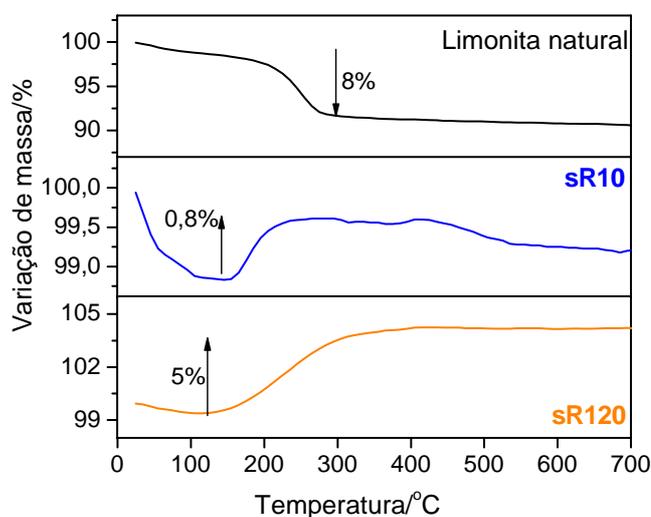
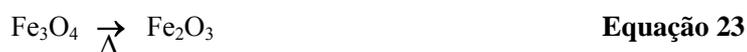


FIGURA 25 - Curva TG da limonita natural e dos materiais tratados sR10 e sR120, sob fluxo de ar e velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Na Figura 25 verifica-se que a primeira perda de massa para a limonita natural ocorre a partir de 50°C. Essa diminuição na massa do material é estabilizada próximo a 290°C, quando cerca de 8% em massa foi perdida. Esse resultado reflete a perda de H₂O adsorvidas na superfície do óxido e estrutural, devido à transição de fase goethita (α -FeOOH) a hematita (Fe₂O₃). A perda de água constitucional da goethita é mostrada pela Equação 22.



A curva TG para o material sR10 mostra a perda de água até 140°C. Acima dessa temperatura, observa-se uma pequena variação de massa relacionada ao oxigênio, com um ganho de aproximadamente 0,8%, correspondente à oxidação da fase de magnetita (Fe₃O₄) formada durante o processo de redução do material (Equação 23).



O material sR120 apresenta comportamento semelhante ao sR10, com uma diminuição inicial da massa do material (30-140°C), acompanhada de um ganho de massa significativamente maior, cerca de 5%, que a limonita sR10. Esse aumento na massa do material é condizente com os resultados encontrados pelas análises de DRX e espectroscopia Mössbauer, as quais evidenciam a formação de magnetita e Fe⁰. Esse ganho de massa no material sR120 é proporcionado pela oxidação das duas fases citadas anteriormente, como descrito pela Equação 24.



4.1.7 Área Superficial Específica e Distribuição de Poros

A textura dos materiais foi estudada por adsorção/dessorção de N₂. A Figura 26 mostra a distribuição de poros da limonita natural e tratada sob fluxo de H₂.

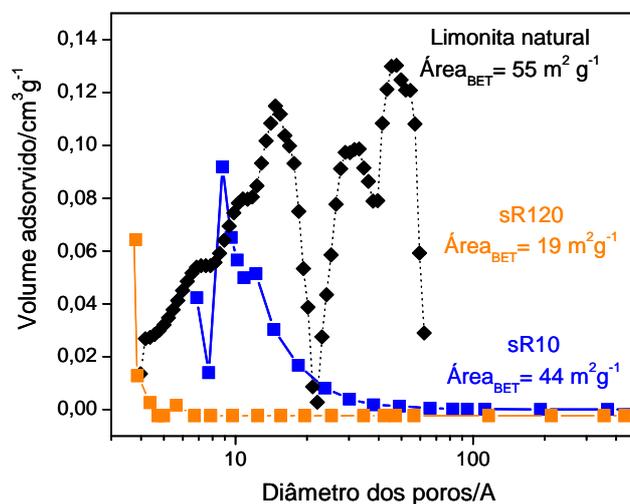


FIGURA 26 - Distribuição de poros para os materiais: limonita natural, sR10 e sR120.

Os resultados mostram uma ligeira diminuição da área superficial específica e do diâmetro dos poros após o tratamento por dez minutos, na limonita sR10. Isso pode ser atribuído a compactação do óxido com o tratamento térmico. O tratamento por 120 minutos resulta na formação de microporos na estrutura do material e uma elevada diminuição da área superficial específica, possivelmente relativa a uma maior compactação do material, que parece ter colapsado após o tratamento térmico.

4.2 Propriedades catalíticas dos materiais em reações de oxidação de poluentes orgânicos

4.2.1 Decomposição de H₂O₂

A decomposição de peróxido de hidrogênio foi estudada como uma primeira avaliação da atividade catalítica do material. O peróxido é termodinamicamente pouco estável, decompondo-se exotermicamente a oxigênio molecular e água, seguido pela liberação de 96 kJ mol⁻¹ (Equação 25) (Mambrin Filho, 1999).



Embora o aspecto termodinâmico aponte para total decomposição da molécula de H₂O₂, fatores cinéticos requerem para decomposição cerca de 213 kJ mol⁻¹, o que, em solução aquosa, só pode ser atingida com a solução em ebulição. A decomposição, contudo, pode ser facilmente catalisada por íons metálicos. O mecanismo de decomposição apresentado por Weiss em 1947, e ainda o mais aceito na atualidade, é utilizado como parâmetro na verificação da eficiência do catalisador. Além disso, a avaliação do volume de O₂ formado fornece de maneira indireta a habilidade do material em gerar radicais HO• quando a decomposição de H₂O₂ é verificada na presença de compostos orgânicos seqüestradores de radicais.

Nesse contexto, a limonita natural e os materiais obtidos pela redução térmica foram estudados como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos podem ser vistos no gráfico da Figura 27.

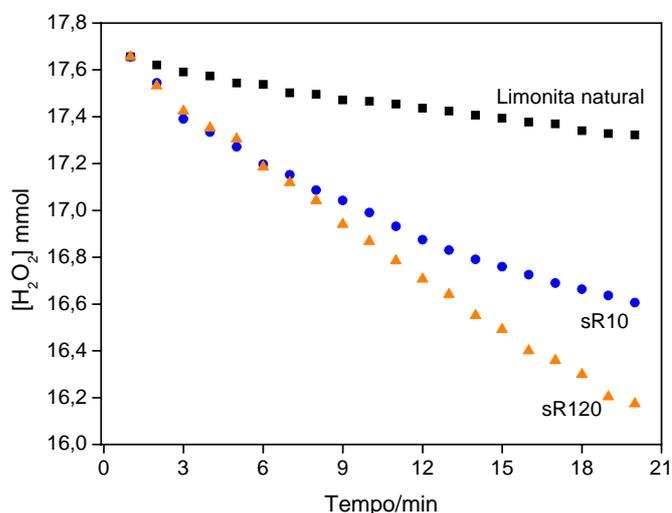


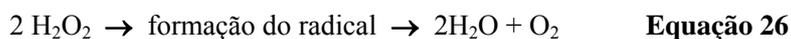
FIGURA 27 - Decomposição de H₂O₂ na presença dos catalisadores sR10, sR120 e da limonita natural. (Dados: 25°C, 30 mg de catalisador, pH= 6,0±0,5; [H₂O₂]=2,9molL⁻¹, 7 mL).

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 evidente na atividade dos catalisadores após o tratamento térmico da limonita. A limonita natural apresenta uma baixa atividade, comportamento diretamente relacionado à presença de Fe³⁺ em sua estrutura. Íons férricos são desfavorecidos em reações que envolvem a geração de radicais devido a fatores cinéticos, que governam a redução inicial do íon férrico por H₂O₂ para posterior formação das espécies radicalares, como mostrado nas Equações 4-6. Os materiais tratados apresentaram significativa melhora na atividade para degradação do H₂O₂. Esse fato pode estar relacionado ao enriquecimento da superfície com Fe²⁺, importante como ativador em sistemas catalíticos com H₂O₂. A maior formação

de O₂ observada para o material sR120 possivelmente reflete a presença de ferro metálico na superfície do material, o qual pode atuar regenerando os sítios de Fe²⁺ recém oxidados pela transferência de elétron ao peróxido (Moura et al.2005) . Além disso, o comportamento linear da decomposição sugere uma possível cinética de pseudo ordem zero, com constante de velocidade de 0,00094 mmol min⁻¹ para limonita natural e 0,0036 e 0,0046 mmol min⁻¹ para os materiais sR10 e sR120, respectivamente.

4.2.2 Decomposição de H₂O₂ na presença de orgânicos

A decomposição de H₂O₂ na presença de compostos orgânicos, espécies com afinidade por radicais, fornece informações sobre o mecanismo presente na oxidação com a limonita e H₂O₂. A diminuição da velocidade de decomposição de peróxido de hidrogênio na presença desses compostos sugere um mecanismo com formação de radical como espécie intermediária (Equação 26), uma vez que os testes de adsorção desses compostos orgânicos apresentaram valores desprezíveis.



Os resultados da decomposição do H₂O₂ na presença de diferentes compostos orgânicos são apresentados na Figura 28.

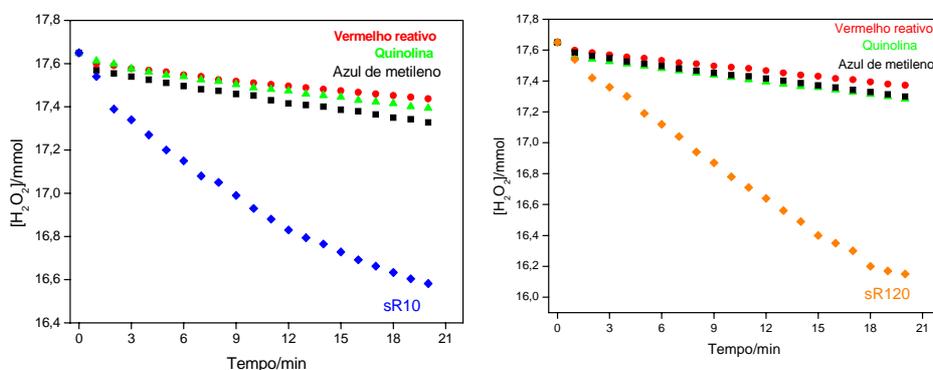


FIGURA 28 - Decomposição de H_2O_2 catalisada pelos materiais sR10 e sR120, na presença de azul de metileno, vermelho reativo e quinolina (Dados: $25^\circ C$, 30 mg de catalisador, $pH = 6,0 \pm 0,5$; $[H_2O_2] = 2,9 \text{ mol L}^{-1}$, 7 mL dos compostos orgânicos 50 mg L^{-1}).

Pode-se observar, de acordo com a Figura 28, que a decomposição é fortemente 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 O_2 reagem com o composto orgânico, causando uma diminuição da constante de velocidade de $0,0036$ para $0,0005 \text{ mmol min}^{-1}$ para sR10 em H_2O e na presença de vermelho reativo (redução de cerca de sete vezes). Para a limonita sR120, esses valores variam de $0,0046 \text{ mmol min}^{-1}$ para decomposição do peróxido em H_2O para $0,0007 \text{ mmol min}^{-1}$ na presença do composto orgânico (redução de cerca de 6,5 vezes).

4.2.3 Degradação do corante catiônico Azul de metileno (AM)

4.2.3.1 Monitoramento por espectroscopia UV-Visível

Para investigar o efeito da presença de Fe^{2+} na superfície da limonita tratada, foi avaliada a reação de oxidação do composto orgânico azul de metileno, empregado como molécula modelo. Esse composto é frequentemente utilizado como poluente referência por sua alta solubilidade em água, facilidade operacional no monitoramento da degradação, baixa adsorção em óxidos de ferro e pela natureza da molécula, bastante semelhante aos corantes têxteis e de difícil degradação (Costa, 2005). A adsorção do azul de metileno nos catalisadores empregados, cujas superfícies estão recobertas por goethita, na limonita natural, e magnetita, nos materiais sR10 e sR120, é desfavorecida nos valores de pH empregados, uma vez que tanto a molécula modelo como o catalisador apresentam cargas positivas (Serna et al., 1998). Nessa parte do trabalho, as reações de oxidação do azul de metileno foram acompanhadas pelo monitoramento da absorvância visível da solução em $\lambda=665$ nm. O estudo cinético da degradação é mostrado na Figura 29.

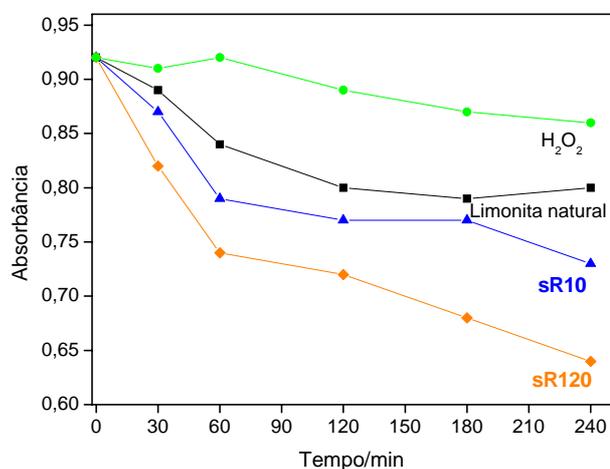


FIGURA 29 - Cinética de oxidação do corante azul de metileno na presença de H₂O₂ e os catalisadores. (10 mg de material, 9,9 mL de azul de metileno (50 mg L⁻¹), 0,1 mL de H₂O₂).

Os resultados mostram que a limonita natural apresenta uma baixa atividade na descoloração do AM, com aproximadamente 17% de descoloração após 240 minutos de reação. Um aumento na capacidade de descoloração do corante é observado pela limonita tratada termicamente com H₂, devido à formação de Fe²⁺, muito mais ativas na química Fenton que as espécies Fe³⁺ presentes na limonita natural. As limonitas sR10 e sR120 levaram à redução de apenas 21% e 30% da cor após 240 minutos de reação, o que evidencia que mesmo as fases tratadas com H₂ não apresentaram eficiência relevante na degradação do composto. A reação na ausência do catalisador, apenas com H₂O₂, não mostrou descoloração significativa da solução do corante.

A literatura oferece uma vasta gama de sistemas Fenton modificados, que visam o aumento na eficiência e facilidade de implementação do processo.

Uma das propostas recentemente divulgadas por Ferraz e colaboradores (2007) sugere a utilização de um ácido orgânico juntamente com a solução de H_2O_2 . Na Figura 30 é mostrado o efeito do tempo de preparo da mistura do ácido fórmico com peróxido de hidrogênio na eficiência de remoção de cor de uma solução de azul de metileno 10 mg L^{-1} , após 240 minutos de reação.

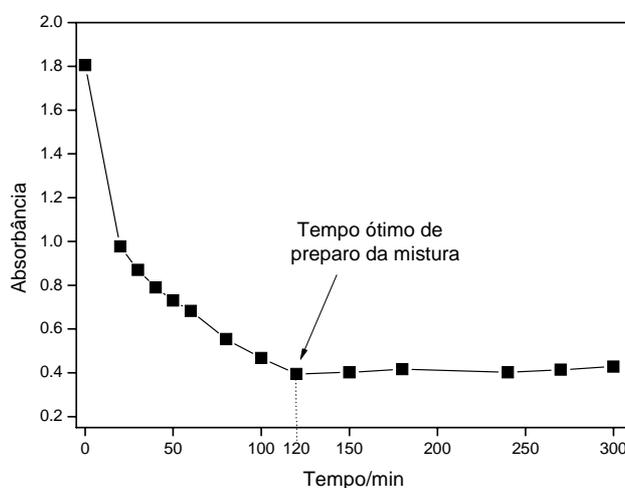


FIGURA 30 - Efeito de tempo de preparo da mistura equimolar de $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ na oxidação do AM. (10 mg de material, 9,9 mL de azul de metileno (50 mg L^{-1}), 0,1 mL da mistura de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$, 240 minutos de reação).

De acordo com a Figura 30 observa-se que a formação de intermediários mais reativos envolve um mecanismo lento, atingindo a maior eficiência após 120 minutos de reação entre o peróxido e o ácido fórmico. Após a determinação desse tempo de mistura, foram realizados testes cinéticos de degradação do AM utilizando uma solução equimolar $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$. Os resultados são mostrados na Figura 31.

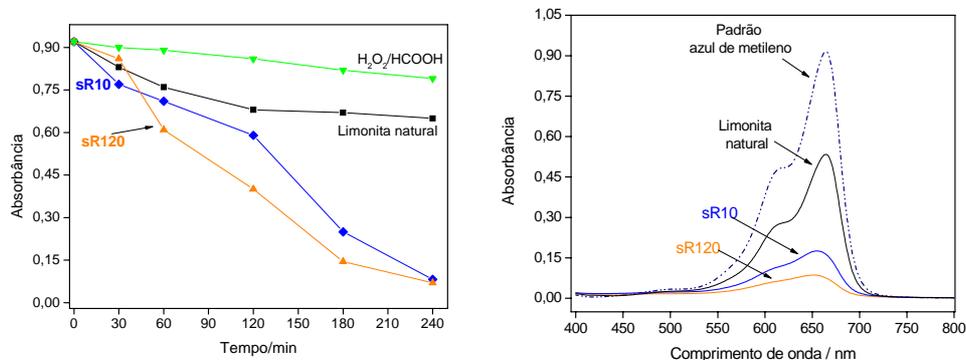


FIGURA 31 - Cinética de oxidação do corante azul de metileno (50 mg L^{-1}) na presença da mistura equimolar $\text{HCOOH// H}_2\text{O}_2$ e espectro de varredura após 120 minutos de reação. (10 mg de material, 9,9 mL de azul de metileno (50 mg L^{-1}), 0,1 mL da mistura de $\text{H}_2\text{O}_2//\text{HCOOH}$).

Novamente, observa-se que a limonita tratada com H_2 apresenta maior capacidade de descoloração da solução. Após 240 minutos de reação, a limonita natural consegue descolorir cerca de 30% da solução de AM, o que comprova sua baixa ação na formação dos radicais. Esse fato mostra que o mecanismo de formação de sítios Fe^{2+} pelos radicais $\text{HOO}\bullet$, proposto por Weiss, não é eficiente a ponto de justificar o emprego do mineral sem tratamento prévio. Por outro lado, as limonitas tratadas termicamente exibem uma atividade significativamente maior que o material natural, corroborando a hipótese do efeito dos sítios reduzidos na eficiência dos catalisadores. A maior atividade na reação com azul de metileno em presença de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico pode estar relacionada a um favorecimento termodinâmico na geração de radicais oxidantes proporcionado pelo sistema limonita/ H_2O_2 / HCOOH . Estudos teóricos utilizando cálculos DFT mostraram que se um elétron é doado

ao sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$, por exemplo, *via* Fe^{2+} presente na superfície de um catalisador (limonita sR10 ou sR120), poderá ocorrer a formação do radical $\text{HO}\bullet$ com liberação de $64,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ de energia, ao passo que, na presença de apenas H_2O_2 a energia liberada é de $25,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, como mostrado esquematicamente na Figura 32 (Ferraz et al., 2007).

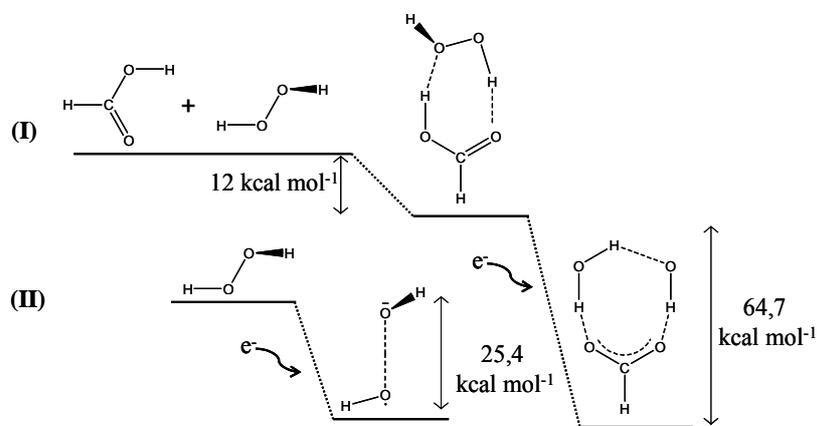


FIGURA 32 - Formação da estrutura intermediária $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ e geração de $\text{HO}\bullet$ pela transferência de um elétron (I). Mecanismo de formação do mesmo radical *via* H_2O_2 puro (II).

A melhor atividade do material sR120 frente ao sR10 pode estar relacionada ao número de sítios reduzidos disponíveis para doação de elétrons como também à presença de ferro metálico em sua superfície. Sabe-se que o metal sozinho apresenta uma pequena atividade na degradação dos compostos orgânicos. Contudo, essa fase pode atuar como um eficiente doador de elétrons, capaz de regenerar os sítios recém oxidados regenerando a fase ativa (Fe^{2+}), como mostrado na Figura 33.

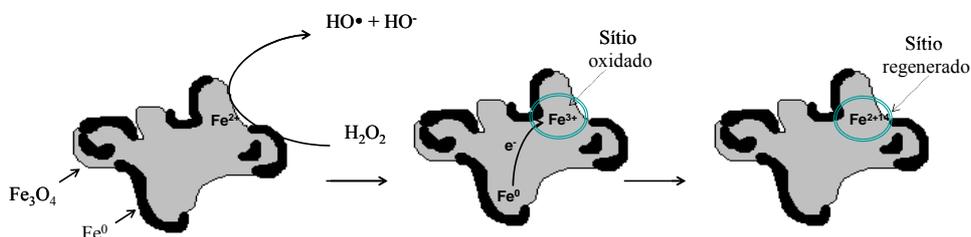


FIGURA 33 - Representação da transferência de elétrons do Fe^0 para Fe^{3+} na superfície do catalisador.

Na reação do corante na presença do ácido fórmico observa-se que ocorre uma diminuição da coloração da solução, mesmo na ausência da limonita, provavelmente pela ação do sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ que pode formar perácidos, espécies oxidantes (Ferraz, 2007). A existência de uma possível oxidação em fase homogênea foi avaliada pelo teor de ferro lixiviado presente na solução após a reação. O teor de ferro encontrado nas amostras foi de $0,0518 \text{ mg L}^{-1}$ para o material sR10 e $0,0501 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe para o catalisador sR120. Foram preparadas soluções com essas concentrações de Fe^{3+} e testadas na oxidação do AM, não sendo verificada nenhuma descoloração do corante nessas concentrações de ferro lixiviado.

4.2.3.2 Avaliação da degradação do AM por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

As reações de decomposição de H_2O_2 e de descoloração do corante azul de metileno comprovam a maior atividade da limonita tratada com H_2 a 350°C . No entanto, a perda total de cor da solução de azul de metileno após 240 minutos de reação pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}/\text{sRX}$ não significa total oxidação do composto orgânico. A análise por electrospray acoplado a um espectrômetro de

massas mostra a formação de vários intermediários (Figura 34), o que suporta a participação de radicais hidroxila nessa reação.

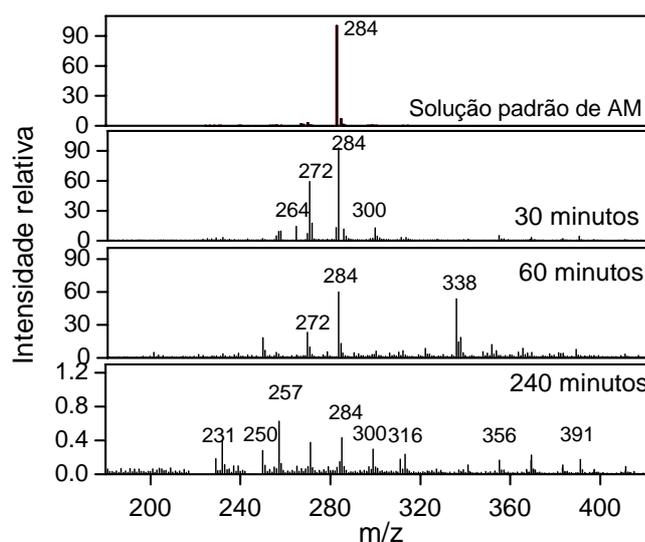


FIGURA 34 - Espectros de massas obtidos por ionização com electrospray e analisador de massas tipo *ion trap* aplicado no monitoramento da oxidação do AM pelo catalisador sR120. . (10 mg de material, 9,9 mL de azul de metileno (50 mg L^{-1}), 0,1 mL da mistura de H_2O_2 // HCOOH).

A descoloração do corante azul de metileno pela limonita sR120 no sistema H_2O_2 e ácido fórmico pode ser acompanhado pela formação de diversos intermediários orgânicos evidenciados após 30 minutos de reação. Além disso, resultados confirmam a formação dos radicais hidroxila e um mecanismo de degradação via ataque Fenton, devido à presença do sinal em $m/z=300$, referente

à primeira hidroxilação do anel ($m/z=183_{AM}+17_{HO\bullet}$). Após 240 minutos de reação, observa-se quase que 100% de descoloração do AM, com o surgimento de sinais relacionados a sucessivas hidroxilações, como $m/z=356$. A entrada sucessiva de hidroxilas pode levar a um aumento na tensão da estrutura do composto, que culmina com a cisão do anel, como mostrado pelo aparecimento de intermediários com razão m/z inferiores a 284. O sinal em m/z 300 está presente em grande parte dos espectros obtidos durante a avaliação cinética da oxidação do AM. De acordo com seu espectro obtido em ms/ms (Figura 35), confirma-se a oxidação do corante via ataque radicalar, dado o aparecimento do íon em m/z 284, de intensidade bastante elevada e proveniente da fragmentação da estrutura oxidada do azul de metileno, com perda de HO ($300-16_{OH}$).

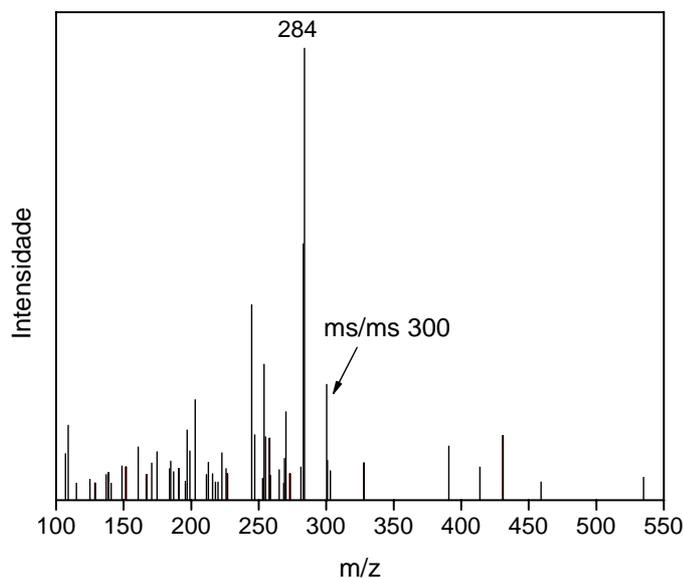


FIGURA 35 - Espectro ms/ms do íon com sinal m/z 300 referente a entrada de hidroxila na estrutura do azul de metileno.

A Figura 36 apresenta possíveis estruturas responsáveis pelos sinais observados nos espectros de massas das reações com a limonita tratada a 350°C, sugerindo oxidações parciais da estrutura do corante azul de metileno. Pode ainda ocorrer uma segunda hidroxilação o que geraria o sinal $m/z=316$, que por sua vez pode formar outras estruturas pela quebra do anel, como sugerido nas estruturas com $m/z = 272$ e 257 .

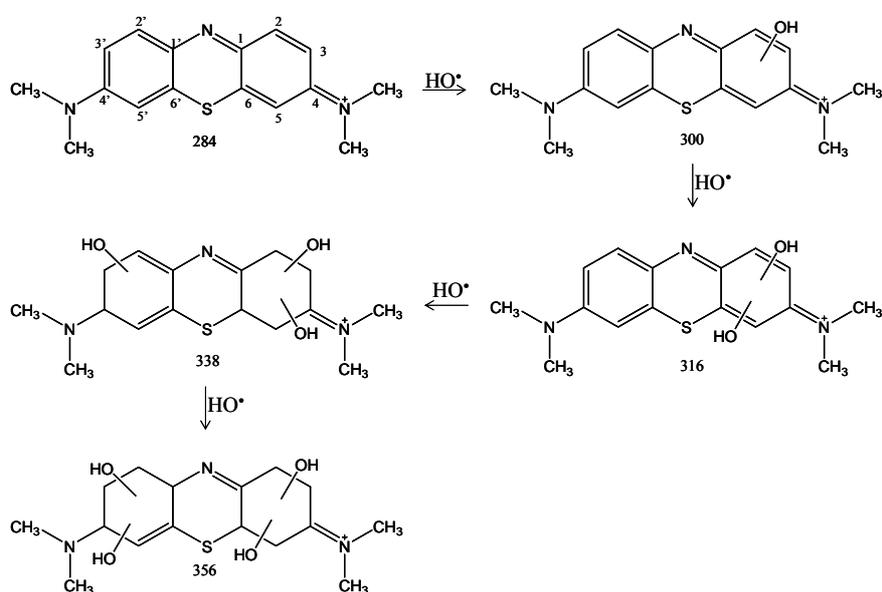


FIGURA 36 - Esquema ilustrativo sobre a formação de possíveis estruturas intermediárias da oxidação do AM.

A entrada das hidroxilas na estrutura com m/z 338 foi determinada por cálculos teóricos de minimização de energia (DFT), sendo as posições em 2, 5 e

2^o aquelas cuja estrutura final permanece com a menor energia (Oliveira et al, 2007, artigo aceito Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, *No prelo*).

4.2.4 Oxidação da quinolina

A eficiência do catalisador na degradação de compostos orgânicos foi também avaliada pela oxidação de quinolina, composto modelo de poluente orgânico nitrogenado, monitorada por electrospray acoplado a um espectrômetro de massas (Figura 37).

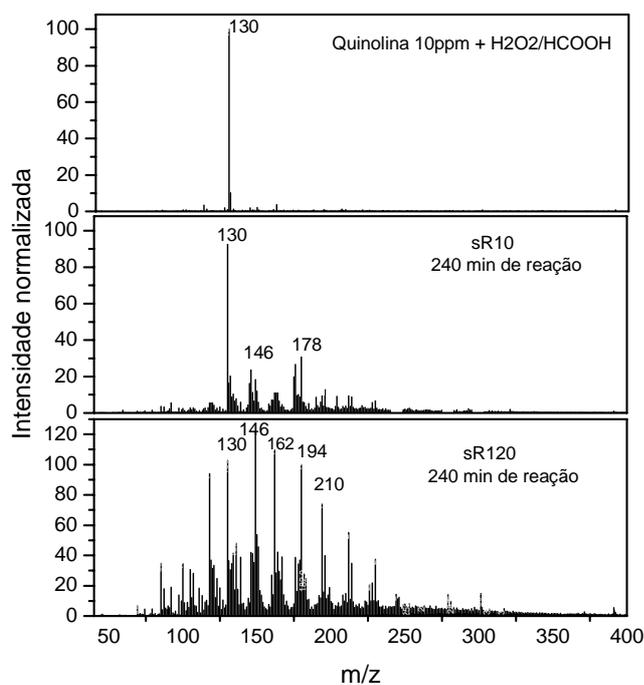


FIGURA 37 - Espectros de massas por ionização com electrospray aplicado no monitoramento da oxidação da quinolina (10 mg L⁻¹) pelos catalisadores sR10 e sR120.

As análises por electrospray mostram um sinal em $m/z=130$, referente à quinolina protonada. Após 240 min de reação para os materiais sR10 e sR120 observa-se o surgimento de novos sinais, $m/z= 146, 162$ e 180 , relacionados a sucessivas hidroxilações na estrutura da quinolina, como mostrado na Figura 36. A maior atividade para a amostra sR120 é evidente pela formação de um maior número de intermediários além de sinais mais intensos. A presença desses intermediários hidroxilados corrobora com a proposta de que o mecanismo ocorre via processo radicalar, indicando a possibilidade da ação catalítica dos materiais em um sistema Fenton Heterogêneo. As estruturas hidroxiladas são mostradas na Figura 38.

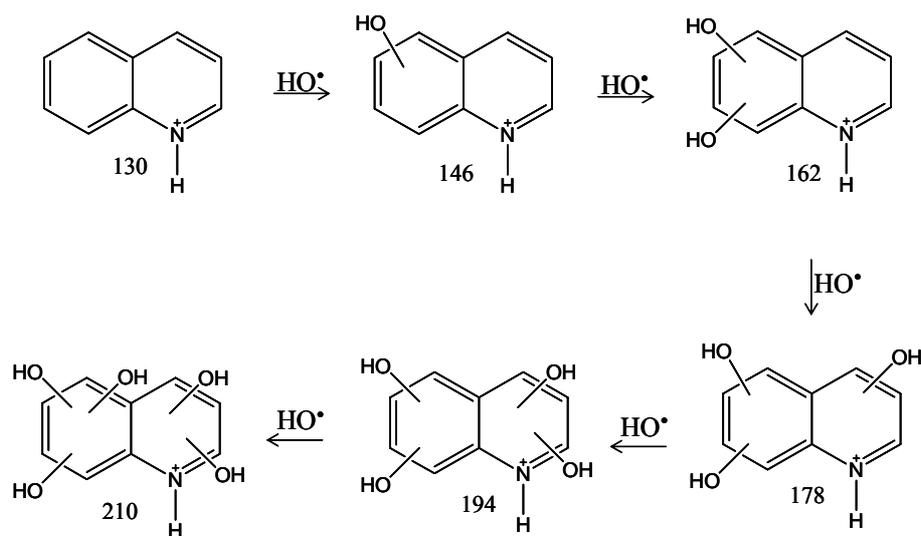


FIGURA 38 - Possíveis estruturas formadas a partir da hidroxilação da quinolina.

A análise realizada após 240 minutos de reação mostra ainda o surgimento de novos sinais que indicam, além da oxidação da amostra, a quebra de um dos anéis do composto original ($m/z=85$; 100; 120), sendo mais evidente na amostra mais reduzida, sR120. A cisão do anel aromático possivelmente deve ocorrer no anel homocíclico, dada a maior estabilidade do anel piridínico (Kilen & Thomsen, 1998; Thomsen, 1998). Ademais, são observados sinais relativos a intermediários que ainda conservam a estrutura do anel de nitrogênio, como o $m/z = 101, 122$ e 180.

A fim de se estabelecer o mecanismo da reação e determinar se reação ocorre via ataque radicalar, foi realizada a análise ms/ms das espécies isoladas, com razão m/z 146 e 162 (Figura 39).

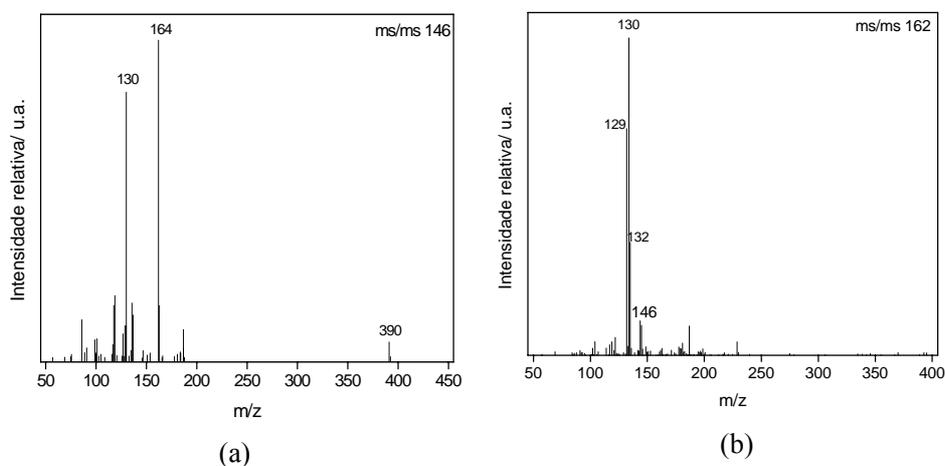


FIGURA 39 - Espectros ms/ms do íon com sinal m/z 146 (a) e 162 (b) referente a entrada da primeira e segunda hidroxila na estrutura da quinolina.

Os espectros (Figura 39) mostram que a formação das estruturas oxidadas está diretamente relacionada ao mecanismo Fenton. O íon de $m/z = 146$ corresponde à quinolina com a entrada da primeira hidroxila, evidenciado pela presença de sinal $m/z 130$ no espectro ms/ms . Da mesma forma, o sinal m/z em 130 no espectro (b) mostra que o íon 162 é proveniente da segunda hidroxilação no anel da quinolina.

4.3 Reuso dos catalisadores sR120 e sR10

Com objetivo de verificar a atividade dos materiais em mais de um ciclo de oxidação e possibilidade de envenenamento do catalisador com os subprodutos da reação, experimentos de reutilização dos materiais foram realizados com as limonitas natural, sR120 e sR10. Esses materiais foram testados na oxidação do azul de metileno após sucessivos ciclos de reação (Figura 40).

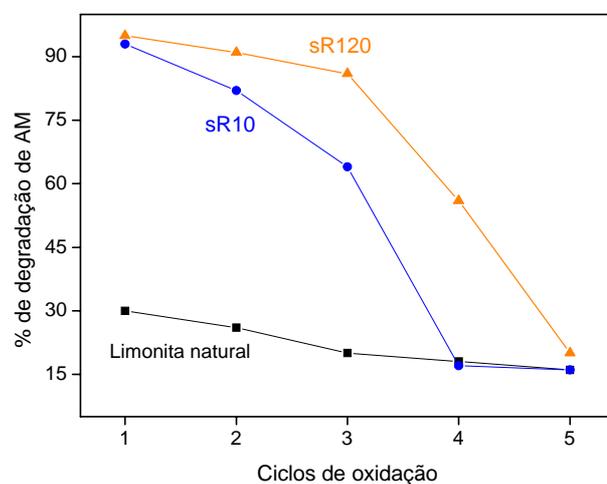


FIGURA 40 - Oxidação do azul de metileno pelas limonitas após cinco ciclos de oxidação.

Os experimentos de reuso do catalisador, conforme ilustrado pela Figura 40, mostram que o material sR120 mantém praticamente a mesma atividade por três ciclos sucessivos, o que sugere uma efetiva transferência de elétrons da fase metálica presente nesse material, regenerando ferro divalente, ativo no sistema Fenton. Após o terceiro ciclo, contudo, parece ocorrer uma oxidação dos sítios superficiais do catalisador, evidenciada pela queda brusca na capacidade de degradação do azul de metileno. Se comparado aos demais catalisadores, o comportamento do material sR120 sugere uma quantidade remanescente de Fe^{2+} , possivelmente em partes mais internas do catalisador, que ainda conservam parte de sua atividade.

Por outro lado, há uma queda praticamente linear na oxidação durante os quatro ciclos de reação para o material sR10. Esse resultado pode estar relacionado à oxidação dos sítios de Fe^{2+} na superfície desse catalisador, que não apresenta os sítios metálicos responsáveis pela regeneração do ferro ativo no sistema Fenton.

A confirmação da oxidação da superfície do catalisador foi realizada pelas análises de TPR dos materiais após cinco ciclos de oxidação do azul de metileno. A Figura 41 mostra os resultados dessas análises.

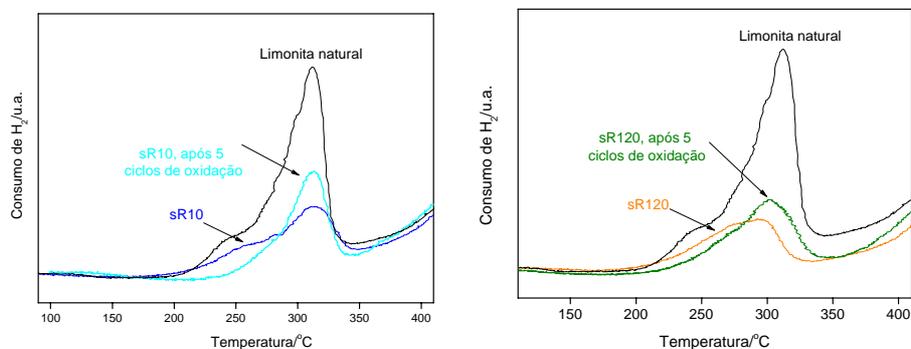


FIGURA 41 - Perfil TPR para os catalisadores após cinco ciclos de reação com AM.

Os resultados mostram claramente que a perda da atividade está diretamente relacionada a oxidação dos grupos superficiais. A Figura 41 mostra que, após os cinco ciclos de reação, cerca de 32 e 34% da limonita sR10 e sR120, respectivamente, foram oxidadas.

4.4 Regeneração dos catalisadores com tratamento térmico

A legislação ambiental mostra-se cada vez mais restritiva quanto ao descarte de catalisadores gastos, sobretudo àqueles relacionados ao setor de refino. Nos EUA, desde a década passada, esses catalisadores foram classificados como rejeito industrial perigoso pela EPA (Environmental Protection Agency) reduzindo as possibilidades de descarte. A regeneração, além de ganhos ambientais, permite ganhos econômicos importantes com a reutilização desses catalisadores (Vicentini et al., 2001).

Dessa forma, uma vez que a atividade dos catalisadores empregados nesse trabalho é diretamente relacionada à presença de fases reduzidas na

superfície, a regeneração dessas fases implica na correspondente regeneração da atividade catalítica. A eficiência da recuperação das limonitas tratadas foi avaliada pela sua capacidade de degradação do azul de metileno e pela regeneração das fases reduzidas (Figura 42). Os materiais foram tratados após a perda da atividade, mais precisamente após o quinto ciclo de reação.

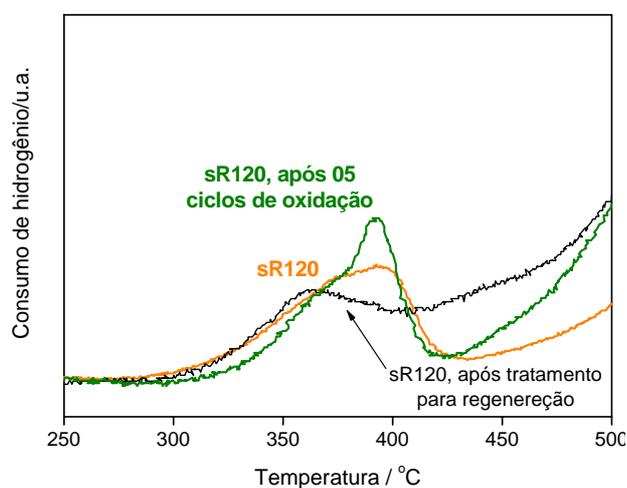


FIGURA 42 - Perfil TPR para o catalisador sR120 após a primeira redução (alaranjado), após cinco ciclos de reação com AM (verde) e após e regeneração do catalisador (preto) e aumento do primeiro sinal, relacionado à redução do material.

A análise TPR mostrou que as fases reduzidas, responsáveis diretas pela atividade do material, foram regeneradas após o tratamento térmico com H_2 (Figura 42). Os testes de oxidação do azul de metileno apresentados pelo material sR120 após os tratamentos de regeneração são mostrados na Figura 43.

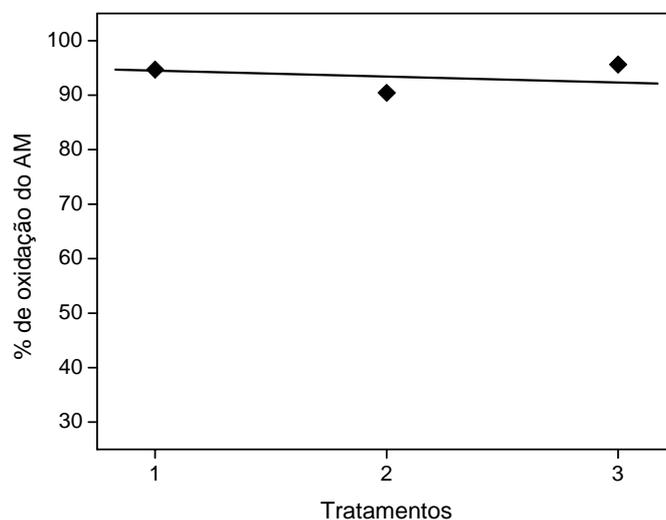


FIGURA 43 - Capacidade de degradação do corante AM pelo catalisador sR120 após os tratamentos (AM 50mgL⁻¹, 240 min de reação).

Os dados mostram que a regeneração do catalisador é bastante efetiva uma vez que a degradação do material inicial, após a primeira redução, é restabelecida com a nova redução. Além disso, não há perda de massa significativa durante o processo de tratamento, ressaltando a viabilidade de utilizações sucessivas do catalisador.

4.5 Tempo de vida dos catalisadores

A aplicação industrial e tecnológica de catalisadores exige que esses materiais exibam determinada estabilidade estrutural. No caso de óxidos de ferro, uma das principais preocupações é o efeito químico da atmosfera oxidante sobre a estrutura e atividade do catalisador. Nessa parte serão apresentados os resultados referentes à estabilidade do óxido de ferro em relação à exposição prolongada em atmosfera e temperatura ambientes (Figura 44).

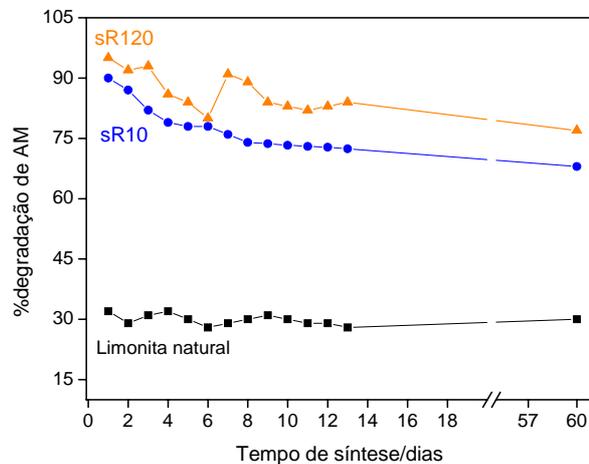


FIGURA 44. Avaliação da atividade dos catalisadores com o tempo de síntese, aos 240 minutos de reação com solução 50 mg L⁻¹ de AM.

A estabilidade dos materiais está apresentada na Figura 44. Para limonita natural não foram observadas perda ou restrição da atividade catalítica, o que é condizente com as espécies de ferro oxidadas presentes nesse material, α -FeOOH. Ademais, sabe-se que a goethita, constituinte majoritário da limonita, é o óxido-hidróxido termodinamicamente mais estável, o que justifica a permanência do mineral nessa fase quando exposto ao ar.

Por outro lado, para os outros dois materiais, uma perda de atividade pôde ser observada quando foram expostos ao ar atmosférico que poderia atuar como um agente oxidante da magnetita presente na superfície do material. A limonita sR120 apresentou um comportamento diferenciado em relação aos demais materiais, com uma diminuição da capacidade de degradação até o sexto dia de síntese seguida por um aumento da atividade. Esse resultado remete à presença de ferro metálico na constituição desse material, o qual poderia, como já mencionado, regenerar as fases recém-oxidadas da magnetita. Cabe ressaltar

ainda que os materiais tratados apresentam, mesmo após 60 dias de tratamento, uma atividade significativa, com mais de 70% de degradação do AM e um novo tratamento térmico, sob as mesmas condições do primeiro tratamento, regenera as fases oxidadas e a atividade do material.

4.6 Goethita sintética: estudos preliminares de oxidação de quinolina empregando o material sintético

Nessa parte do trabalho foram preparadas goethitas sintéticas visando simular o comportamento da goethita presente na limonita natural. Para tanto, seguiu-se o método de síntese descrito por Schwertmann para a obtenção da goethita sintética. Efetuou-se ainda, como no caso do material natural, o tratamento térmico com H_2 a $350^\circ C$ por 10 minutos (gtsR10). Esses novos materiais, a goethita sintética e esta tratada com H_2 , foram preparados na tentativa de simular a ação da limonita natural e sR10.

Os testes catalíticos de remoção da quinolina foram realizados empregando a goethita sintética tratada com H_2 , material mais ativo na descoloração do azul de metileno, mostrado na Figura 45. O monitoramento da oxidação da quinolina foi realizado por espectrometria de massas com ionização por electrospray e os resultados são mostrados na Figura 46.

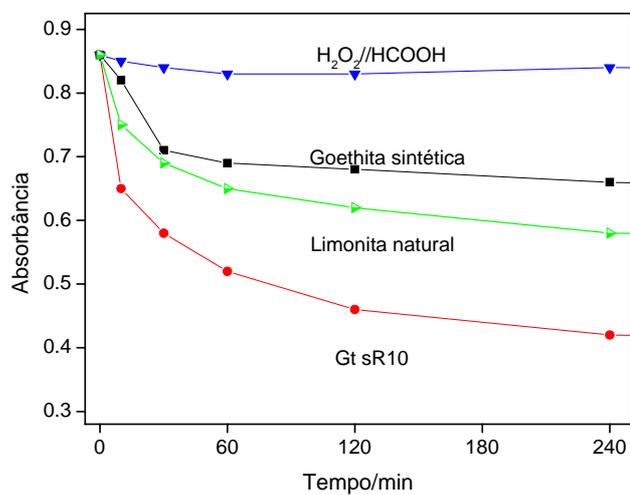


FIGURA 45 - Cinética de oxidação do corante azul de metileno (50 mg L⁻¹) na presença da mistura equimolar HCOOH// H₂O₂ e das goethitas sintéticas.

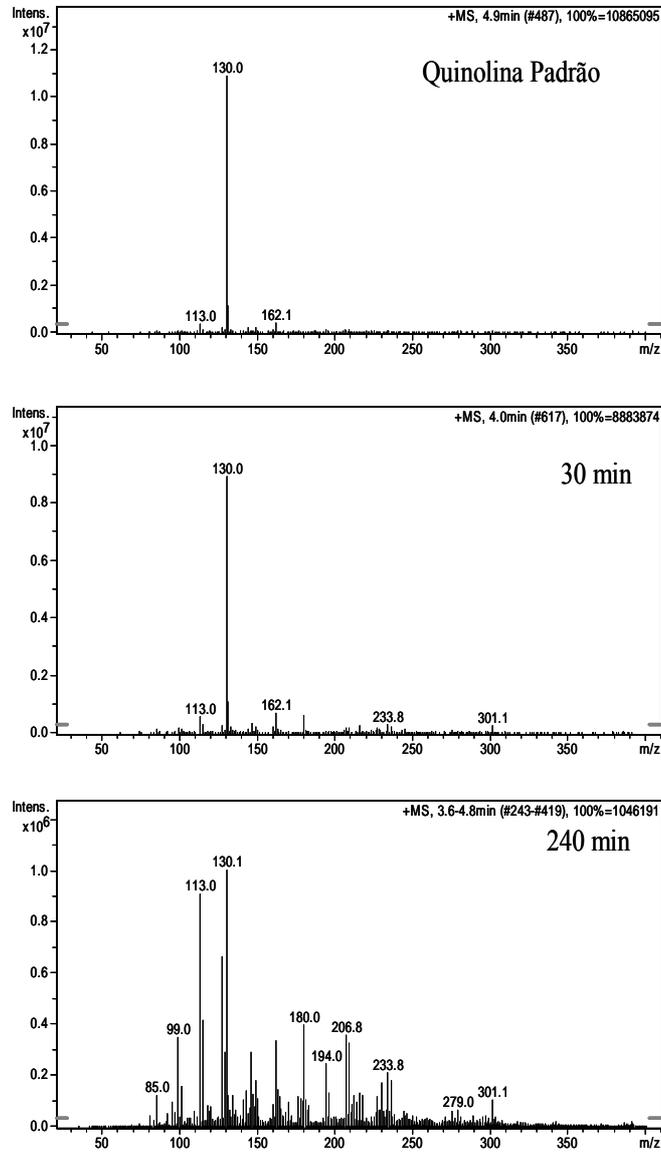


FIGURA 46 - Espectro de massas por ionização com electrospray aplicado no monitoramento da oxidação da quinolina (10 mg L^{-1}) pelas goethitas sintéticas.

O resultado da Figura 46 apresenta sinais relacionados à formação de diversas estruturas intermediárias hidroxiladas ($m/z=146, 162, 180$ e 194), como aquelas para o material natural. É interessante observar que após 240 minutos de reação o material sintético tratado nas mesmas condições que o material natural apresentou maior capacidade de remoção do sinal referente à quinolina. Para o material natural, sR10, após 240 min o sinal $m/z=130$ é muito intenso (ver Figura 37), ao passo que, para o material sintético tratado com H_2 observa-se um aumento dos outros sinais, referentes a uma maior oxidação da quinolina. Esses resultados sugerem uma maior redução no material sintético quando comparado ao material natural, acarretando em uma maior formação de fases ativas no material.

Os materiais sintéticos mostraram-se promissores para serem empregados em substituição aos materiais naturais. Estudos de caracterização desses materiais, a fim de se determinar o grau de redução e as propriedades texturais estão sendo realizados. Além disso, estão sendo sintetizadas goethitas dopadas com diferentes metais e condições de tratamento com H_2 para a obtenção de catalisadores mais ativos e que possam ser preparados com reprodutibilidade.

5 CONCLUSÕES

A limonita natural apresentou uma baixa capacidade de descoloração do azul de metileno quando comparada aos materiais tratados termicamente. Esse comportamento foi associado à presença de Fe^{3+} em sua estrutura, que apresenta cinética de decomposição do H_2O_2 bastante lenta. O tratamento térmico da limonita natural provocou um aumento significativo na atividade do óxido.

Contudo, mesmo após o tratamento térmico, os materiais ainda apresentavam baixa reatividade. A adição de ácido fórmico ao peróxido de hidrogênio no sistema Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$, aumentou consideravelmente sua eficiência, chegando a 98% de descoloração do AM após 240 minutos de reação. Esse aumento está relacionado à formação de um anel intermediário entre o H_2O_2 e HCOOH , a qual favorece termodinamicamente a formação dos radicais.

A avaliação das espécies intermediárias por ESI-MS mostrou a formação de estruturas com hidroxilações sucessivas, como a mostrado pelo sinal em m/z 300, para a azul de metileno e m/z 146 e 162, referentes à oxidação da quinolina, cujos espectros ms/ms confirmaram ser provenientes da entrada de OH nas moléculas modelos.

Os materiais tratados sR10 e sR120 apresentaram atividade em mais de ciclo catalítico, sendo o material sR120, um compósito de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^0$, ativo em até quatro ciclos de reação. A maior atividade desse material foi relacionada à presença de fase metálica em sua estrutura, a qual estaria regenerando as fases recém oxidadas pela doação de elétrons. A inativação do catalisador está diretamente ligada à oxidação dos sítios Fe^{2+} da superfície. Esse comportamento foi confirmado uma vez que a regeneração dos sítios de Fe^{2+} pelo tratamento sob H_2 foi acompanhada da recuperação da atividade do catalisador, o que indica a importância da presença dessa fase para a química Fenton.

O presente trabalho apresenta importantes subsídios para o desenvolvimento de novos POAs, que trabalhem em fase heterogênea e com adição do ácido orgânico. Além disso, materiais sintéticos mostraram-se interessantes alternativas devido à capacidade de remoção de compostos orgânicos do meio aquoso.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R. Oxidation of 3,4-dihydroxybenzoic acid by means of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry. **Water Research**, Oxford, v.11, n. 36, p. 2761-2768, June 2002.

ARENDS, I. W. C. E., SHELDON, R. Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments. **Applied Catalysis A-General**, Amsterdam, v. 1-2, n. 212, p. 175-187, April 2001.

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.

BAIRD, C. **Química ambiental**, 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BIDGA, R. J.; *Chemical Engineering Progress*, 1995, v. 12, n. 91, p. 62-66.

BOZZI, A.; YURANOVA, T.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKIJ.; BUFFAT, P. A.; LAIS, P.; KIWI, J. Superior biodegradability mediated by immobilized Fe-fabrics of waste waters compared to Fenton homogeneous reactions **Applied Catalysis B-Environmental**. Amsterdam, v. 3, n. 42, p. 289-303. May 2003.

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.6, n. 24. p. 703-710, June 2003.

CHOU, S.; HUANG, C. Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide. **Chemosphere**, Oxford-England, v. 12, n. 38, p. 2719-2731, May 1999.

CORNELL, R.M.; SCHUWERTMANN, U. **The iron oxide: structure properties, reactions occurrences and uses**. 2 ed. Wiley-VCH, 1998.

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.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M.. Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 1-3, n. 129, p. 171-178, Feb. 2006.

CUZZOLA, A.; BERNINI, M.; SALVADORI, P. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulfonic acids by H_2O_2 . **Applied Catalysis B – Environmental**, Amsterdam, n. 36, p. 231-237, Mar. 2002.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea**. Cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

DUNFORD, H. B. Oxidations of iron(II)/(III) by hydrogen peroxide: from aquo to enzyme. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, n. 233, p. 311-318, Nov. 2002.

ENSING, B. **Chemistry in water: first principles computer simulations**. 2003. Tese (Doutorado em Química) - Vrije University, Amsterdam.

FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; HERNANDO, D.; AGÜERA, A.; C'SCERES, J.; MALATO, S. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. **Water Research**, Lyngby, n. 36, p.4255-4262, Oct. 2002.

FERRAZ, W.; OLIVEIRA, L. C. A.; DALLAGO, R.; CONCEIÇÃO, L. Effect of organic acid to enhance the oxidative power of the fenton-like system: computational and empirical evidences. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 2, n.8, p. 131-134, Feb. 2007.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DIRAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de efluentes industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 4, n. 23, p. 504-511, July-Aug. 2000.

GHISELLI, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando reagente de Fenton**. 2001. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at amb conditions. **Advanced Environmental Research**, Oxford, v.3-4, n.8, p. 501-551. Mar. 2004.

GUIMARÃES, J.R. Processos Oxidativos Avançados, Campinas, 2000. Apostila.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z.; Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, Concord, v.5-7, n. 13, p. 361-377, July 2003.

IMAMURA, K.; HIRAMATSU, A.; IMADA, M.; SAKIYAMA, T.; TANAKA, A.; YAMADA, Y.; NAKANISHI, K. Development of novel advanced oxidation system using combined UV/H₂O₂ technique and kinetic analysis for decomposition of dye solutions. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, Bunkyo Ku Tokyo, v. 2, n. 33, p. 253-261, Apr. 2002.

KANG, Y. W.; HWANG, K. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research**, Oxford, v. 10, n. 34, p. 2786-2790, July 2004.

KILEN, H. H.; THOMSEN, A. B. Wet oxidation of quinoline: Intermediates and by-product toxicity. **Water Research**, Oxford, v. 11, n.32, p. 3353-3361, Nov. 1998.

KREHULA, S.; MUSIĆ, S.; POPOVIĆ, S. Influence of Ni-dopant on the properties of synthetic goethite. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, n. 403, p. 368-375, Nov. 2005.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 1, n. 25, p. 78-82, Jan./Feb. 2002.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems **Environmental Science Technology**, Washington , n. 23, p.1150-1158, Mar. 2003.

LELIS, M.F. **Ferritas dopadas com Ni ou Co: síntese, caracterização e ação catalítica na oxidação de monóxido de carbono.** 2003. 240 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

LI, Y.; LIN, X; CAO, Y. H.; Using a sol-gel process for the fabrication of surface-enhanced Raman scattering active substrates. **Vibrational Spectroscopy**. Amsterdam, n. 20, p. 95, June 1999.

LIAO, C. H.; KANG, S. F.; HSU, Y. W. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide **Water Research**. Oxford, v. 17, n.37, p. 4109-4118, Oct. 2003.

LIN, S. S.; GUROL, M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications. **Environmental Science Technology**. Washington, v. 10, n.32, p.1417-1423, May 1998.

LU, M.; CHEN, J.; HUANG, H. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. **Chemosphere**, Oxford, n. 46, p.131-136, 2002.

MA, L. M.; DING, Z. G.; GAO, T. Y.; ZHOU, R. F.; XU, W. Y.; LIU, J. Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system . **Chemosphere**, Oxford, v. 9, n.55, p. 1207-1212, June 2004.

MAMBRIN FILHO, O. **Estudos cinéticos das reações de compostos modelo de lignina com peróxido de hidrogênio.** 1999. 115p. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MATSUMURAA, A.; KONDOB, T.; SATOA, S.; SAITOA, I.; SOUZA, W. F. Hydrocracking Marlim vacuum residue with natural limonite. Part 2: experimental cracking in a slurry-type continuous reactor. **Fuel**, Oxford, v. 4, n.84, p. 417-421, Mar. 2005 a.

MATSUMURAA, A.; KONDOB, T.; SATOA, S.; SAITOA, I.; SOUZA, W. F. Hydrocracking Brazilian Marlim vacuum residue with natural limonite. Part 1: catalytic activity of natural limonite. **Fuel**, Oxford, v. 4, n.84, p. 411-416, Mar. 2005 b.

MOURA, F. C. C.; ARAÚJO, M. H.; COSTA, R. C. C.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A.; LAGO, R. M. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites. **Chemosphere**, Oxford, v. 8, n.60, 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, n. 98, p. 33-50, Mar. 2003.

NTAMPEGLIOTIS, K.; RIGA, A.; KARAYANNIS, V.; BONTZOGLIOU, V.; PAPAPOLYMEROU G. Decolorization kinetics of Procion H-ex1 dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 1, n. 136, p. 75–84, Aug. 2006.

O'CONNOR, F.; CHEUNG, W. H.; VALIX, M. Reduction roasting of limonite ores: effect of dehydroxylation. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 88-99, n. 80, Sep. 2006.

OLIVEIRA, L. C. A. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas da magnetita dopada com manganês e magnésio**. 2002. 76 p. Tese (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Minas Gerais-Belo Horizonte.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, n. 130, p. 2165, 2000.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; RIOS, R. V. R. A.; MUSSEL, W. N.; LAGO, R. M. Fe_{3-x}Mn_xO₄ catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation. **Applied Catalysis A- General**, Amsterdam, v.2, n.259, p. 253-259, Mar. 2004.

OLIVEIRA, L. C. A., SOUZA, W. F.; GUIMARÃES, I. R.; GUERREIRO, M. C.; LEFOL, A.; CARVALHO, K. Natural and H₂-reduced limonite for organic oxidation by a Fenton-like System: mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, *In Press*.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means advanced oxidation processes: a general review, **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, n. 47, p. 219- 256, Feb. 2004.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 1, n. 28, p. 130-136, Jan./Feb. 2005.

RAMIREZ, J. H.; MALDONADO-HO'DAR, F. J.; PEREZ-CADENAS, A.F.; MORENO-CASTILLA, C.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Azo-dye orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, n. 75, p. 312–323, 2007.

ROY, G.; DONATO, P.; GORNER, T.; BARRES, O. Study of tropaeolin degradation by iron - proposition of a reaction mechanism. **Water Research**, Oxford, v. 20, n.37, p. 4954-4964, Dez. 2003.

SARRIA, V.; DERONT, M.; PERINGER, P.; PULGARIN C. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment. **Applied Catalysis B:Environmental**. Amsterdam, v. 40, n. 3, p. 231–46, Feb. 2003.

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. **Catalysis Today**, Limerick, n. 76, p. 301-315, Nov. 2002.

SERNA, C. J.; GARCELL, L.; MORALES, M. P.; ANDRES-VERGES, M.; TARTAJ, P. Interfacial and rheological characteristics of maghemite aqueous suspensions **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 2, n.205, p. 470-475, Sept. 1998.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio **Química Nova**, São Paulo, v. 2, n. 28, p. 226-228, Mar/Apr. 2005.

SOUZA, W. F. US Pat. 6.544.409 **Process for the catalytic oxidation of sulfur, nitrogen and unsaturated compounds from hydrocarbon streams** (Petrobras S.A. 2003).

THOMSEN, A. B. Degradation of quinoline by wet oxidation-kinetic aspects and reaction mechanisms. **Water Research**, Oxford, v. 1, n.32, p. 136-146, Jan. 1998.

TYRE, B.W., WATTS, R.J., MILLER, G.C. Treatment of 4 biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen-peroxide. **Journal of Environmental Qual.**, n. 20, p. 832-838, 1991.

VALENTINE, R. L.; WANG, H. C. A. Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. **Journal of Environmental Engineering – Asce**, New York, v. 1, n. 124, p. 31-38, Jan. 1998.

VICENTINI, V.; MACHADO, S. J. V.; SANTOS, A. C. B. Uso de catalisadores regenerados no hidrorrefino. In: 1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 1., Natal. **Anais**. Natal:UFRN, 25-28 de novembro de 2001.

WANG, S. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. **Dyes and Pigments**, artigo in press, 2007.

WANG, C. B.; ZHANG, W. X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 7, n.31, p. 2154-2156, July 1997.

YOON, J.; CHO, S.; CHO, Y.; KIM, S. The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. **Water Science Technology**. Oxford, n. 38, p.209 - 214, 1998.