

UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
PRÓ-REITORIA DE ENSINO, PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CAMPUS DE ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

NAIARA MIOTTO MENINO

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PRECURSORES PARA A DECOMPOSIÇÃO
RADICALAR DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

ERECHIM - RS

2018

NAIARA MIOTTO MENINO

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PRECURSORES PARA A DECOMPOSIÇÃO
RADICALAR DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos: Área de concentração – Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

Orientadores: Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago e Prof. Dr. Marcelo Luis Mignoni.

ERECHIM – RS

2018

NAIARA MIOTTO MENINO

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PRECURSORES PARA A DECOMPOSIÇÃO
RADICALAR DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos: Área de concentração – Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

Erechim, 13 de dezembro de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago
Orientador (URI-Erechim)

Prof. Dr. Marcelo Luis Mignoni
Orientador (URI-Erechim)

Profa. Dra. Gean Delise Pasquali Vargas
Membro da banca (UFFS-Erechim)

Prof. Dr. Alexander Junges
Membro da banca (URI-Erechim)

Profa. Dra. Susana Pereira de Jesus
Membro da banca (IFRS-Sertão)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar à Deus, que de forma muito amorosa tem cuidado de todos os detalhes da minha vida, concedendo sabedoria, força e graça para que a conclusão deste trabalho se tornasse uma realidade. Obrigada Senhor!

Ao meu amado esposo Douglas, que com muito carinho me apoiou, compreendeu os momentos de cansaço e sempre me incentivou a prosseguir. Obrigada, esta conquista também é sua!

Aos meus pais Sérgio e Maira, que continuamente ao longo da minha vida sempre incentivaram meus estudos. Obrigada pelo amor, cuidado e incentivo em todos os momentos, vocês são a base desta conquista!

À minha irmã Priscila, minha grande amiga com quem compartilhei tristezas e alegrias deste período de estudo. Obrigada pelo apoio incondicional em tudo e em todos os momentos!

Aos meus orientadores Prof. Rogério e Prof. Marcelo, muito obrigada pela orientação, pela confiança, paciência, compreensão, incentivo e ensinamentos. Foi um privilégio conviver com vocês este período, além de todo conhecimento acadêmico adquirido, aprendi muito com o exemplo de profissionais que são: comprometidos, prestativos, motivados e competentes. Obrigada por tudo!

Às bolsistas de iniciação científica Raquel e Lariessa, pela amizade e pelo auxílio na realização da parte experimental.

Às colegas Janine, Alexandra, Daniela e Glaciela pelos momentos de estudo que compartilhamos e por toda ajuda prestada.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - Campus Sertão, pelo incentivo para realização deste trabalho.

RESUMO

A presença de compostos não biodegradáveis em efluentes líquidos é um dos principais problemas nas estações de tratamento de efluentes. Entre as principais alternativas para a remoção destes compostos estão os processos oxidativos avançados (POA's), que se baseiam na formação de radicais hidroxila (*OH), os quais são agentes altamente oxidantes. Estes radicais podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos, promovendo sua mineralização. Um sistema empregado para geração do *OH é o processo Fenton, no qual, por meio de uma reação redox, os íons ferrosos catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio para produção dos radicais. Porém, o emprego do ferro como catalisador torna necessário uma etapa de tratamento adicional para remoção deste metal ao final do processo, fator que tem despertado o interesse na investigação de novos catalisadores que possam minimizar este inconveniente. Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo avaliar novos precursores catalíticos para decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), visando à geração de radicais hidroxila. Portanto, com base nos princípios eletroquímicos que norteiam as reações Fenton, foram avaliados os íons iodeto, cloreto e brometo como precursores catalíticos. A metodologia para avaliação da atividade catalítica radicalar dos precursores em estudo foi baseada na técnica de gasometria, conduzida em ensaios com água e na presença de uma solução do corante azul de metileno. Também foram realizados ensaios de degradação oxidativa empregando um corante catiônico (azul de metileno - AM) e outro aniônico (amarelo tartrazina - AT), avaliando a influência da quantidade de catalisador e de H_2O_2 nas reações. A degradação dos corantes foi avaliada por meio da remoção de cor por espectrofotometria UV-Vis e da remoção do teor de carbono orgânico total (COT). Os resultados da atividade catalítica mostraram que apenas o iodeto caracterizou-se como um potencial catalisador do mecanismo radicalar de decomposição do H_2O_2 . Os ensaios de degradação oxidativa empregando iodeto foram eficientes para remoção da cor e do COT, evidenciando que ocorreu o processo de mineralização, ocorrendo degradação de 7,9 a 20,6 % de COT para o AM e 11,3 a 18,9% para o AT. Cabe ressaltar que a característica química dos corantes empregados influenciou no mecanismo de degradação, evidenciando que moléculas com características catiônicas favoreceram também processos adsorptivos indesejados neste sistema. Por fim, os resultados encontrados estão de acordo com os dados teóricos da reação redox entre o H_2O_2 e o iodeto, em que o iodeto atua como agente redutor do H_2O_2 conduzindo à geração do radical hidroxila, ou seja, constitui-se um precursor catalítico do processo Fenton.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Fenton. Radical hidroxila. Novos precursores.

ABSTRACT

The presence of non-biodegradable compounds in wastewater is one of the main problems in wastewater treatment plants. Among the main alternatives for the removal of these compounds are the advanced oxidative processes (AOPs), which are based on the formation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), which are highly oxidizing agents. These radicals can react with a wide variety of classes of compounds, promoting their mineralization. A system used to generate $\cdot\text{OH}$ is the Fenton process, by means of a redox reaction the ferrous ions catalyze the decomposition of hydrogen peroxide, to produce the radicals. However, the iron catalyst job as additional treatment step is necessary to remove one of the metal at the end of the process, a factor which has raised interest in the investigation of new catalysts that can minimize this inconvenience. In this context, the present study aimed to evaluate new catalytic precursors for the radical decomposition of hydrogen peroxide (H_2O_2), aiming the generation of hydroxyl radicals. Therefore, based on the electrochemical principles that guide the Fenton reactions, the iodide, chloride, and bromide ions were evaluated as catalytic precursors. The methodology for the evaluation of the radical catalytic activity of the precursors under study was based on the technique of gasometry, conducted in water tests and also in the presence of a methylene blue (dye solution). Oxidative degradation tests were also carried out using a cationic dye (methylene blue) and another anion (tartrazine yellow), evaluating the influence of the amount of catalyst and H_2O_2 in the reactions. The degradation of the dyes was accompanied by color removal by UV-Vis spectrophotometry and total organic carbon content (TOC). The results of the catalytic activity showed that only the iodide was characterized as a potential catalyst of the radical decomposition mechanism of H_2O_2 . The oxidative degradation tests using iodide were efficient for color and TOC removal, evidencing that the mineralization process occurred, with degradation of 7.9 to 20.6% of TOC for methylene blue and 11.3 to 18.9% for the tartrazine yellow. The chemical characteristics of the employed dyes influenced the degradation mechanism, showing that molecules with cationic characteristics also favored undesired adsorption processes in this system. Finally, the results are in agreement with the theoretical data of the redox reaction between the H_2O_2 and the iodide, in which the iodide acts as reducing agent of the H_2O_2 leading to the generation of the hydroxyl radical, that is, a catalytic precursor of the process Fenton.

Keywords: Advanced oxidative processes. Fenton. Hydroxyl radical. New precursors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Diagrama esquemático dos capítulos apresentados na tese.....	19
Figura 2.1 - Representação esquemática dos métodos empregados para remoção de corantes em efluentes.	23
Figura 2.2 - Classificação e escala de implementação de diferentes POA's (verde: escala real; laranja: escala de laboratório e em escala piloto; vermelho: escala de laboratório).	26
Figura 3.1 - Sistema utilizado para avaliação da decomposição de H_2O_2	46
Figura 3.2 - Volume de O_2 gerado na decomposição catalítica do H_2O_2 , na ausência de azul de metileno, empregando como catalisador: (a) iodeto (I^-); (b) cloreto (Cl^-); (c) brometo (Br^-).	48
Figura 3.3 - Volume de O_2 gerado na decomposição catalítica do H_2O_2 , na presença de azul de metileno (AM), empregando o iodeto como catalisador.....	49
Figura 3.4 - Esquema representativo da decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio, catalisada pelo iodeto (I^-), na ausência e presença de compostos orgânicos (C-ORG).	50
Figura 3.5 - Sistema reacional após ensaio de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por íons iodeto, na presença de azul de metileno.	51
Figura 4.1 - Diagrama representativo da sequência de experimentos realizados.	58
Figura 4.2 – Estrutura química dos corantes (a) Azul de metileno; (b) Amarelo tartrazina.	59
Figura 4.3 - Aparato experimental utilizado nos ensaios de degradação oxidativa. ...	60
Figura 4.4 - Volume de O_2 gerado na decomposição catalítica do H_2O_2 na ausência de presença de azul de metileno, em diferentes pHs, corrigidos com ácido sulfúrico: (a) pH = 7,0; (b) pH = 6,4; (c) pH= 5,0; (d) pH = 4,0; (e) pH = 3,0; (f) pH = 2,5.....	62
Figura 4.5 - Valores de pH final, após a avaliação da atividade catalítica para ensaios com água e azul de metileno (AM).....	64
Figura 4.6 - Remoção da cor (%) no ensaio de degradação oxidativa do azul de metileno (AM). Condições: $[\text{AM}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 600 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{I}^-] = 132 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 2,5$	65
Figura 4.7 - Coloração das amostras após a reação de degradação oxidativa, ensaio (a) com amarelo tartrazina e (b) com corante azul de metileno.	66

Figura 4.8 - Superfície de resposta e curva de contorno para (a) remoção de COT e (b) na massa de iodo recuperada.....	70
Figura 4.9 - Iodo formado após as etapas de centrifugação e secagem.	71
Figura 4.10 - Amostras após solubilização do iodo recuperado.	72
Figura 4.11 - Esquema representativo do processo de adsorção das moléculas de azul de metileno, recobrindo os cristais de I_2 formados.	73
Figura 4.12 - Iodo empregado nos testes: (a) iodo em esferas (b) iodo em cristais..	73
Figura 4.13 - Resultado da ressolubilização, com solução de iodeto de potássio, do iodo molecular contendo AM adsorvido, obtidos pelos ensaios adsortivos com (a) cristais de iodo, (b) esferas comerciais de iodo, (c) iodo recuperado do processo de degradação oxidativa com peróxido de hidrogênio e (d) apenas iodo comercial sem AM adsorvido.	74
Figura 4.14 - Ensaio qualitativo para iodeto empregando solução de cobre II como reativo.	75
Figura 4.15 - Superfície de resposta e curva de contorno para porcentagem de remoção do azul de metileno (a) por processo oxidativo e (b) por processo adsortivo.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Potencial padrão de redução de oxidantes comuns.....	25
Tabela 2.2 - Potencias Padrão de Redução (E^0).....	33
Tabela 2.3 - Precusores catalíticos da reação Fenton citados na literatura.	35
Tabela 4.1 - Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial 2^2	61
Tabela 4.2 - Resultados da análise de COT. Condições: [AM] = 100 mg.L ⁻¹ ; [AT] = 100 mg.L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 600 mg.L ⁻¹ ; [I ⁻] = 132 mg.L ⁻¹ ; pH _{inicial} = 2,5. Tempo: 1 hora.	67
Tabela 4.3 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com valores codificados e (reais) e resposta em termos de quantidade removida de COT (mg. L ⁻¹) e a massa de iodo recuperada (mg) para os ensaios com o corante azul de metileno. Condição inicial: [AM] = 100 mg.L ⁻¹ e pH = 2,5.....	68
Tabela 4.4 - Coeficientes de regressão para remoção de COT (mg) e massa de iodo recuperada (mg).	68
Tabela 4.5 - Análise de variância para remoção de COT e massa e iodo recuperada.	69
Tabela 4.6 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com valores codificados e (reais) e resposta em termos % processo oxidativo e % de remoção por processo adsorativo.	76
Tabela 4.7 - Coeficientes de regressão para % processo oxidativo e % de remoção por processo adsorativo.	77
Tabela 4.8 - Análise de variância para porcentagem de remoção do azul de metileno por oxidação e adsorção.	78
Tabela 4.9 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com valores codificados e (reais) e resposta em termos de remoção de COT para os ensaios com o corante amarelo tartrazina. Condição inicial: [AT] = 100 mg.L ⁻¹ e pH = 2,5.	80

LISTA DE ABREVIações, SÍMBOLOS E UNIDADES

*OH	Radical hidroxila
Ag	Prata
Al	Alumínio
AM	Azul de Metileno
AT	Amarelo Tartazina
Ce	Cério
Cl	Cloro
Co	Cobalto
CO ₂	Gás carbônico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C-ORG	Compostos Orgânicos
COT	Carbono Orgânico Total
cPOA	Processo Oxidativo Avançado Catalítico
Cr	Cromo
Cu	Cobre
E ⁰	Potencial padrão de redução
ePOA	Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico
Fe	Ferro
fPOA	Processo Oxidativo Avançado Físico
H	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HO ₂ *	Radical hidroperoxila
I	Iodo
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KI	Iodeto de potássio
mg.L ⁻¹	Miligramas por litro
min	Minuto
mL	Mililitro
Mn	Manganês
MND	Métodos não destrutivos

mol.L ⁻¹	Mol por litro
nm	Nanômetro
O ₂	Gás oxigênio
pH	Potencial de hidrogênio
POA's	Processos Oxidativos Avançados
RPM	Rotações por minuto
Ru	Rutênio
UV	Ultravioleta
V	Volts

SUMÁRIO

Capítulo I	15
INTRODUÇÃO	15
1.1 INTRODUÇÃO GERAL.....	16
1.2 OBJETIVOS	18
1.2.1 Objetivo geral	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
1.3 ESTRUTURA DA TESE.....	18
1.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	19
 Capítulo II	 21
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES.....	22
2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	25
2.2.1 Processo Fenton	27
2.2.2 Eletroquímica da reação Fenton	31
2.2.3 Novos precursores do processo Fenton reportados na literatura	34
2.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
2.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
 Capítulo III	 41
AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE PRECURSORES CATALÍTICOS DA DECOMPOSIÇÃO RADICALAR DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	41
3.1 INTRODUÇÃO	42
3.2 OBJETIVOS.....	45
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.3.1 Reagentes empregados	45
3.3.2 Métodos.....	46
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
3.4.1 Avaliação da atividade catalítica na decomposição de H ₂ O ₂	47

3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

Capítulo IV.....	55
-------------------------	-----------

AVALIAÇÃO DO IODETO COMO CATALISADOR DA DECOMPOSIÇÃO RADICALAR DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES	55
--	-----------

4.1 INTRODUÇÃO	56
-----------------------------	-----------

4.2 OBJETIVOS.....	57
---------------------------	-----------

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS	57
--------------------------------------	-----------

4.3.1 Reagentes empregados	58
----------------------------------	----

4.3.2 Avaliação da influência do pH e do emprego de diferentes ácidos no mecanismo de decomposição radicalar do H ₂ O ₂	59
--	----

4.3.3 Avaliação do efeito do tempo reacional no processo de degradação oxidativa	59
--	----

4.3.4 Avaliação do efeito da concentração de I ⁻ e H ₂ O ₂ no processo de degradação oxidativa	61
--	----

4.3.5 Redução do iodo visando reuso	61
---	----

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
---	-----------

4.4.1 Avaliação da influência do pH e do emprego de diferentes ácidos no mecanismo de decomposição radicalar do H ₂ O ₂	62
--	----

4.4.2 Avaliação do efeito do tempo reacional no processo de degradação oxidativa	65
--	----

4.4.3 Avaliação do efeito da concentração de I ⁻ e H ₂ O ₂ no processo de degradação oxidativa do corante azul de metileno	67
--	----

4.4.4 Redução do iodo para reuso	71
--	----

4.4.5 Avaliação do efeito da concentração de I ⁻ e H ₂ O ₂ no processo de degradação oxidativa do corante amarelo tartrazina	79
--	----

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
---------------------------------------	-----------

4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
---	-----------

CAPÍTULO V.....	84
------------------------	-----------

CONCLUSÕES.....	84
------------------------	-----------

5.1 CONCLUSÕES	85
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
APÊNDICE.....	86
APÊNDICE A	87

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

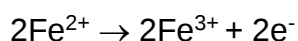
1.1 INTRODUÇÃO GERAL

Os efluentes líquidos gerados em diversos segmentos industriais contêm inúmeros compostos orgânicos, sendo que um dos principais problemas enfrentados nas estações de tratamento de efluentes é a presença de compostos orgânicos não biodegradáveis. Estes compostos recalcitrantes/não biodegradáveis não são removidos por tratamentos biológicos convencionais (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; MIKLOS et al., 2018).

Por sua vez, muitas das operações empregadas para tratamento de águas e efluentes contendo moléculas orgânicas não biodegradáveis (defensivos agrícolas, fármacos e corantes, entre outras) apenas transferem o resíduo de um ambiente para outro, sem destruir a molécula alvo, como é o caso dos processos de adsorção e coagulação. Buscando uma solução para esse problema, os tratamentos que visam mineralizar as moléculas de contaminantes, convertendo-as em água, gás carbônico e íons inorgânicos, são vantajosos pois garantem um baixo nível de contaminantes e resíduos ao final do processo (NOGUEIRA; VILLA, 2005; GIANNAKIS et al., 2015; MIN et al., 2016; WANG et al., 2016; ZHENG et al., 2016).

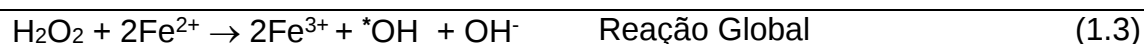
Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados, denominados POA's, vem despertando interesse. Estes processos baseiam-se na formação de radicais hidroxila (*OH), os quais são agentes altamente oxidantes, ou seja, tais radicais podem reagir com uma grande variedade de os compostos orgânicos presentes em meio aquoso, promovendo a mineralização total ou parcial dos mesmos (NOGUEIRA et al., 2007; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMA, 2014; DEWIL et al., 2017).

Dentre os POA's, se destacam os sistemas Fenton, que são fundamentados na reação entre íons ferrosos (Fe^{2+}) suportados ou aquosos e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os íons ferrosos catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio por meio de uma reação redox, na qual os íons Fe^{2+} atuam como ânodo (Equação 1.1) e o H_2O_2 como cátodo (Equação 1.2), resultando na geração de radicais hidroxila (Equação 1.3) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; RIBEIRO et al., 2015; WANG et al., 2016).



Semi-reação do ânodo

(1.1)



No entanto, uma grande limitação surge na aplicação de reações de Fenton homogêneo para tratamento de efluentes relacionada principalmente à alta concentração de íons ferro, necessários para a remoção efetiva de contaminantes. Tal fator se torna um inconveniente, pois ao final do processo o ferro precisa ser removido, o que requer um tratamento adicional para redução da concentração de íons ferro no efluente. Desta forma, necessita-se de grande quantidade de produtos químicos e, conseqüentemente, um custo adicional ao tratamento (MIRZAEI et al., 2017). Visando minimizar essas desvantagens do processo Fenton tradicional com íons Fe^{2+} , torna-se essencial a busca por novos elementos ou compostos que sejam capazes de promover a geração de radicais hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio.

Sendo assim, de forma semelhante ao processo Fenton, onde os íons Fe^{2+} ou ferro metálico, ao se oxidarem promovem a decomposição do peróxido de hidrogênio (mediante uma reação de redução), o presente trabalho visa estudar novos precursores catalíticos em substituição dos íons Fe^{2+} para a decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila, os quais tem potencial de promover a oxidação das moléculas orgânicas presentes em efluentes. Para tanto, como critério de seleção dos precursores catalíticos, foram empregados os potenciais padrão de redução (E°) de elementos e compostos, utilizando como referência o potencial padrão de redução do peróxido de hidrogênio ($E^\circ = 1,77 \text{ V}$) e conceitos de eletroquímica.

Estes conceitos determinam que para uma reação redox ocorrer espontaneamente, comportando-se como uma pilha galvânica, o elemento/composto que se oxida atuando como ânodo (ou seja, como fornecedor dos elétrons que o peróxido de hidrogênio necessita para se decompor) deve apresentar potencial de redução inferior ao elemento/composto que se reduz (no caso o peróxido de hidrogênio). Em resumo, qualquer elemento ou composto com potencial de redução inferior a $1,77 \text{ V}$, habilita-se eletroquimicamente, desde que empregado na forma reduzida, como possível promotor da decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio.

Assim sendo, após observar os potenciais padrão de redução dos elementos químicos, este trabalho apresenta como diferencial o estudo dos halogênios iodo, cloro e bromo na forma dos íons iodeto $E^0_{(I_2/I^-)}=0,53V$, cloreto $E^0_{(Cl_2/Cl^-)}=1,36V$ e brometo, $E^0_{(Br_2/Br^-)}=1,07V$, como precursores catalíticos da decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar novos precursores catalíticos para a decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio, visando a geração de radicais hidroxila passíveis de serem empregados na degradação de compostos orgânicos não biodegradáveis.

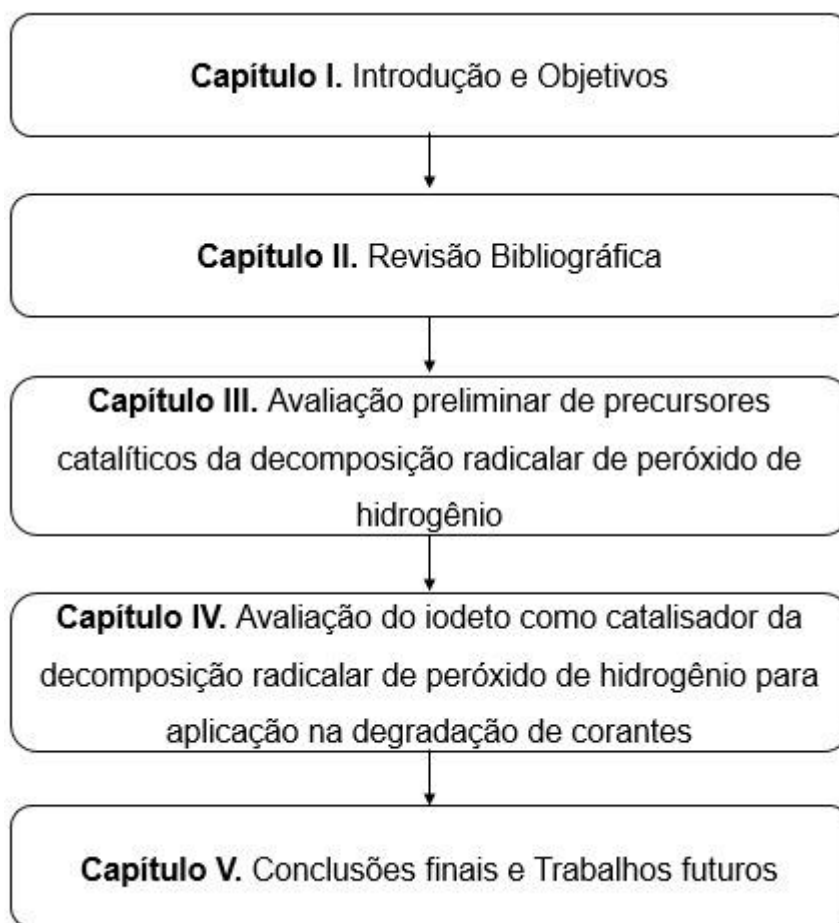
1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar, com base nos conceitos eletroquímicos do processo Fenton, novos elementos passíveis de serem empregados como precursores da decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio.
- Avaliar a atividade catalítica dos precursores propostos utilizando como molécula modelo o corante azul de metileno.
- Investigar o efeito das variáveis pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de catalisador na degradação oxidativa dos corantes azul de metileno e amarelo tartrazina.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A estrutura geral do presente trabalho está apresentada de forma esquemática na Figura 1.1.

Figura 1.1 - Diagrama esquemático dos capítulos apresentados na tese.



Fonte: Autora.

1.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMA K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557–572, 2014.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; MANUEL, R. Nee perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93-99, 2017.

GIANNAKIS, S; VIVES, F.A.G.; GRANDJEAN, D.; MAGNET, A.; ALENCASTRO, L.F., PULGARIN, C. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. **Water Research**, v. 84, p. 295-306, 2015.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MIN, C M.; GUANGMING, Z.; HUANG, D.; LAI C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.

MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes - A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665-688, 2017.

NOGUEIRA, R.F.P.; VILLA, R. D. Uso de reações de fenton na remediação de solo contaminado com p,p'DDT. **Eclética Química**, v. 30, p. 69-76, 2005.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A., VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M.C.. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141–4166, 2011.

RIBEIRO, A.R.; NUNES, O.C.; PEREIRA, M.F.R.; SILVA, A.M.T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015.

TEIXEIRA, C. P., B., A.; JARDIM, W., F. **Processos oxidativos avançados. Caderno temático**. Instituto de Química UNICAMP, Campinas, v. 3., 2004.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 762-787, 2016.

ZHENG, J.; GAO, Z.; HE, H.; YANG, S.; SUN, C. Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process. **Chemosphere**, v. 150, p. 40-48, 2016.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES

Compostos recalcitrantes são compostos químicos resistentes à degradação microbiológica no solo e na água, podendo ser tóxicos ao meio ambiente em quantidades de microescala. Predominantemente, estes compostos não biodegradáveis são gerados através de atividades industriais. Dentre os segmentos industriais responsáveis por gerar estes compostos destaca-se a indústria alimentícia (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

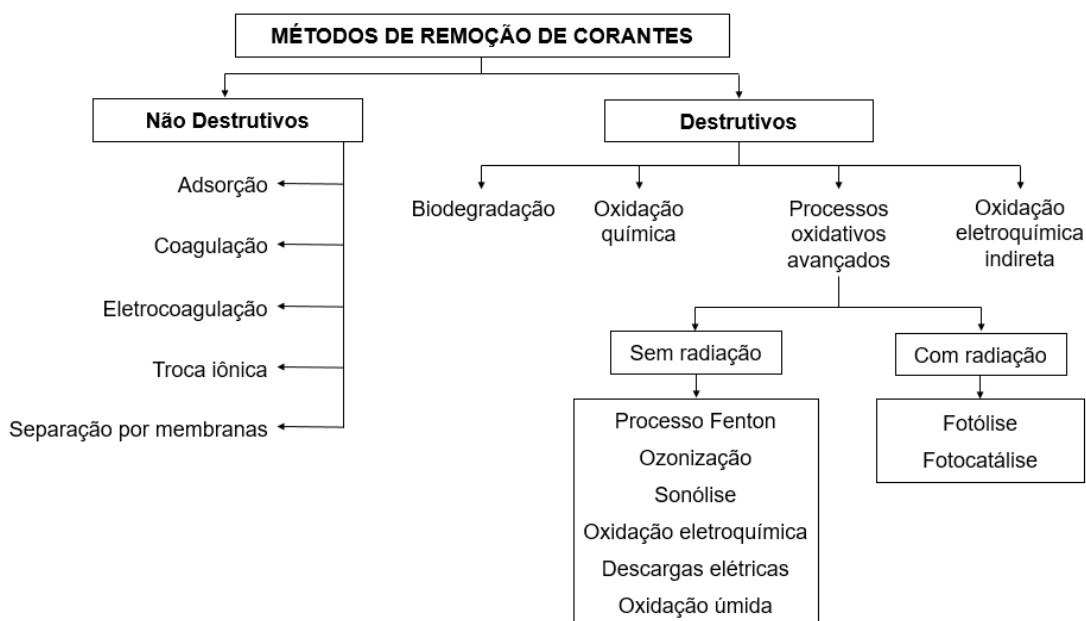
De acordo com Garcia-Segura e Brillas (2017), parte das indústrias alimentícias produzem grande volume de águas residuárias poluídas com alta concentração de corantes e outros compostos. O destaque para a poluição por pigmentos, dos quais muitos são considerados poluentes orgânicos recalcitrantes, é perceptível na literatura, uma vez que os mesmos são amplamente utilizados na indústria de alimentos. Sendo os corantes de origem sintética largamente empregados em função de possuírem elevado poder tintorial e estabilidade química (à luz, calor e variação de pH), conferindo uniformidade e estabilidade de cor aos produtos, além do menor custo (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010).

Estima-se que aproximadamente 10 a 20 % dos corantes utilizados são perdidos durante o processo de produção, gerando águas residuárias que contêm grande quantidade destes poluentes. As fortes colorações destes efluentes afetam negativamente o meio aquático provocando a diminuição da capacidade de penetração da radiação ultravioleta, prejudicando a biota aquática. Outra característica importante é que, mesmo em pequena quantidade, a presença de corantes na água se torna visível e indesejável (menos de 1 mg.L⁻¹ para alguns corantes). Além do impacto causado pela alteração da cor, os corantes contribuem para a elevação do teor de carga orgânica não biodegradável do efluente (NIDHEESH; GANDHIMATHI; RAMESH, 2013; ZHOU et al., 2014; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2017).

Uma grande variedade de técnicas de tratamento foram desenvolvidas e avaliadas para a remoção de corantes em efluentes a fim de minimizar o impacto no meio ambiente. Os métodos mais comuns empregados para remoção de corantes estão apresentados na Figura 2.1, podendo ser classificados como

métodos destrutivos e não destrutivos.

Figura 2.1 - Representação esquemática dos métodos empregados para remoção de corantes em efluentes.



Fonte: Adaptado de Nidheesh; Zhou; Oturan, 2017; Fernández; Larrechi, Callao, 2010.

Os métodos não destrutivos (MND), após aplicados para tratamento de águas residuárias, apresentam como grande desvantagem a geração de resíduos secundários, uma vez que os corantes removidos da fase aquosa são transferidos para outras fases. Como exemplo, no processo de adsorção, o contaminante é apenas transferido da fase aquosa (efluente) para a fase sólida (adsorvente). Portanto, quando aplicados métodos não destrutivos de tratamento é necessária uma etapa posterior de destinação final ou de pós-tratamento destes resíduos secundários, gerando um custo extra no processo (FERNÁNDEZ; LARRECHI, CALLAO, 2010).

Dentre os métodos não destrutivos, a técnica de coagulação é utilizada de forma ampla por ser um processo considerado tradicional. Porém, apresenta a desvantagem de utilizar significativas quantidades de produtos químicos, gerando quantidades notáveis de lodo concentrado com os contaminantes. Além disso, a coagulação é ineficaz na descoloração de muitos corantes (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Já as técnicas de adsorção e de separação por membranas, apresentam

uma boa eficiência na remoção de corantes, mas a regeneração ou disposição final de adsorventes usados é dispendiosa. Ainda, a aplicação de filtração por membrana é bastante limitada devido ao elevado custo de operação e à frequente incrustação da membrana (LIU et al., 2017).

Nos métodos destrutivos, os corantes sofrem uma série de reações de degradação, sendo que alguns métodos podem alcançar o grau de oxidação final, resultando na mineralização total das moléculas orgânicas. Estes processos de oxidação têm como vantagem o fato de destruir os poluentes orgânicos e não somente transferi-los de fase (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2017).

A biodegradação é um dos métodos destrutivos em que a remoção dos compostos orgânicos ocorre por meio de microrganismos vivos (principalmente bactérias e fungos). Os métodos de tratamento biológico empregados para biodegradação costumam ser demorados e muitas vezes são ineficazes na remoção de moléculas com baixa biodegradabilidade. Além disso, outra desvantagem da biodegradação no tratamento de efluentes coloridos está relacionada à toxicidade das moléculas de corante para os microrganismos usados nas etapas de tratamento, inibindo a ação destes (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010; NIDHEESH; GANDHIMATHI; RAMESH, 2013).

No segmento de métodos destrutivos, destacam-se os processos de oxidação química, considerados muito vantajosos quando comparados com técnicas não destrutivas ou com os processos de biodegradação, pois podem ser utilizados na remoção de compostos tóxicos e não biodegradáveis. Por meio de reações químicas de oxidação/redução, estes processos visam a mineralização dos poluentes orgânicos ou a transformação destes em compostos menos complexos (RIBEIRO et al., 2015). Porém, de acordo com Andreozzi et al. (1999), moléculas caracterizadas por alta estabilidade química podem ser resistentes até mesmo aos processos convencionais de oxidação química, necessitando de sistemas reacionais mais efetivos.

Deste modo, dentre as tecnologias de tratamento consideradas destrutivas destacam-se as técnicas baseadas no emprego de processos oxidativos avançado. Estes processos degradam efetivamente compostos recalcitrantes sem gerar, na maioria dos casos, um fluxo de resíduos secundário (DEWIL et al, 2017).

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA's) são definidos como os processos baseados na geração *in situ* de fortes oxidantes para a degradação de compostos orgânicos. Tradicionalmente, a grande maioria dos POA's está fundamentada na formação do radical hidroxila (*OH). Mais recentemente, processos de oxidação baseados em radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) e cloro ($\text{Cl}^{\cdot}$) também têm sido estudados (DEWIL et al., 2017; MIKLOS et al., 2018).

Analisando os valores do potencial padrão de redução (E°) de agentes oxidantes comumente utilizados no tratamento químico oxidativo de águas (Tabela 2.1), observa-se que o radical hidroxila é um dos oxidantes com maior potencial redox conhecido ($E^\circ = 2,80\text{V}$), maior do que o potencial redox do ozônio ($E^\circ = 2,07\text{V}$) ou do peróxido de hidrogênio ($E^\circ = 1,77\text{V}$), sendo somente inferior ao flúor, elemento do topo da série eletroquímica.

Tabela 2.1 - Potencial padrão de redução de oxidantes comuns.

Espécie	Potencial em V
F_2	3,03
*OH	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
KMnO_4	1,67
ClO_2	1,50
HClO	1,49
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Fonte: Adaptado de Jardim, 1996; Babuponnusami; Muthukuma, 2014.

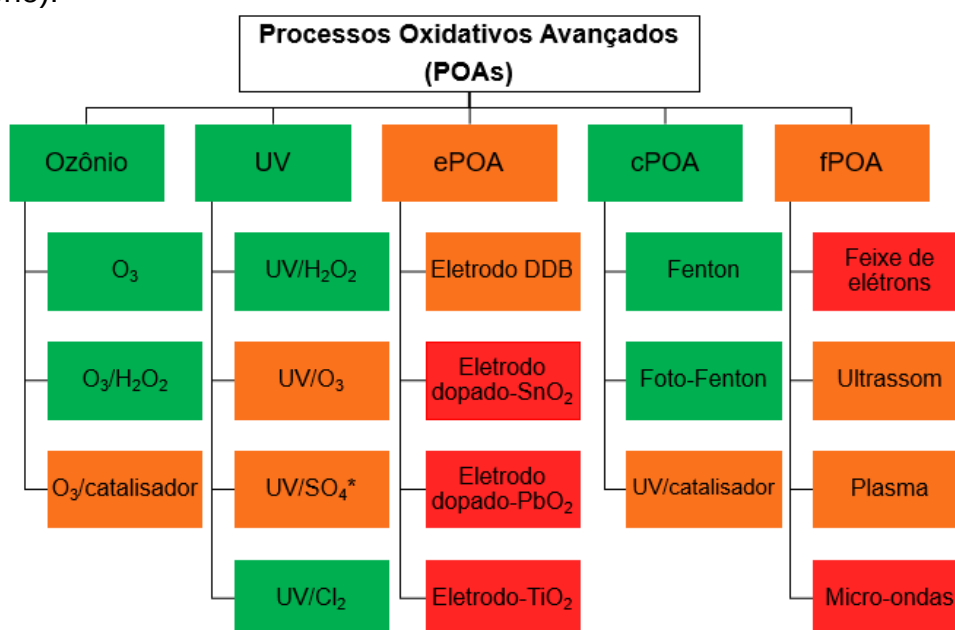
Portanto, devido à alta reatividade, o radical hidroxila se caracteriza como espécie química altamente oxidante e não seletiva, sendo capaz de oxidar compostos orgânicos, produzindo CO_2 , H_2O e, eventualmente, íons inorgânicos como produtos finais da degradação (JARDIM, 1996; NOGUEIRA et al., 2007; BOKARE; CHOI, 2014).

Uma das principais vantagens dos POA's é que normalmente operam a temperatura e pressão ambientes. Além disso, são considerados processos versáteis uma vez que podem ser usados diferentes sistemas de reagentes para a geração do oxidante, permitindo uma melhor adequação com os requisitos

específicos para cada tipo de tratamento pretendido (ANDREOZZI et al., 1999; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMA, 2014).

Miklos et al. (2018) classificaram os POA's em cinco categorias, são elas: POA's baseados em reações com ozônio, POA's baseados em processos com radiação UV; POA's eletroquímicos (ePOA), POA's catalíticos (cPOA), e POA's físicos (fPOA) (Figura 2.2).

Figura 2.2 - Classificação e escala de implementação de diferentes POA's (verde: escala real; laranja: escala de laboratório e em escala piloto; vermelho: escala de laboratório).



Fonte: Miklos et al. (2018).

Esta é uma classificação geral, sendo importante ressaltar que alguns POA's podem se enquadrar em mais de uma categoria, visto que utilizam tecnologias combinadas. Na Figura 2.2 as diferentes cores utilizadas representam as fases de implementação dos processos. Os processos em verde, especialmente aqueles envolvendo ozonização e irradiação UV, estão estabelecidos e já operam em escala real em instalações de tratamento de água potável e reuso de água. Os processos em laranja estão sendo estudados em escala de laboratório e em escala piloto. E, por fim, em vermelho estão representados os novos processos testados apenas em escala laboratorial.

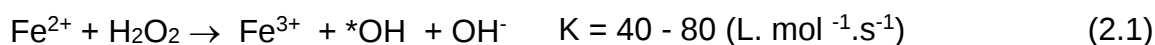
Os POA's têm sido aplicados para o tratamento de água contaminada com vários poluentes, como antibióticos, herbicidas, inseticidas, interferentes endócrinos,

produtos de higiene pessoal, produtos farmacêuticos, corantes e matéria orgânica de efluentes. Apesar do grande avanço alcançando pelos processos empregados nos POA's, estes ainda não podem ser considerados maduros. Existem muitos desafios a serem estudados, como a combinação de diferentes processos, a avaliação e redução de custos operacionais e o olhar para o aspecto da sustentabilidade, buscando processos eficientes com redução no consumo de energia e insumos químicos (FAST et al., 2017; MIKLOS et al., 2018).

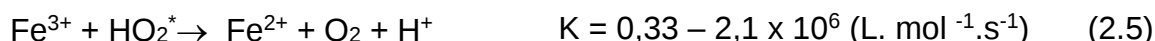
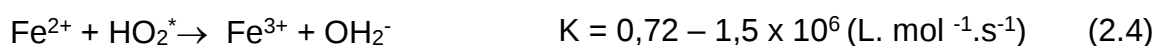
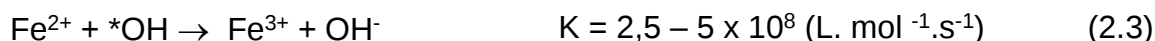
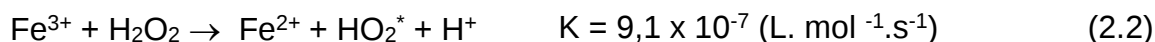
Dentre os POA's citados, o sistema Fenton (cPOA) foi utilizado como processo básico avaliado neste trabalho, sendo assim, no tópico a seguir será apresentada uma fundamentação teórica deste processo. A escolha em estudar o processo Fenton baseia-se em algumas vantagens apresentadas neste processo quando comparado com outros POA's: (1) não é necessário energia para ativar a reação química de formação do radical hidroxila (o uso de energia é apenas para o bombeamento do efluente até a unidade de tratamento); (2) a reação ocorre em temperatura ambiente e pressão atmosférica; (3) o método requer tempos de reação relativamente curtos; (4) a operação é simples e flexível, permitindo fácil implementação em plantas de tratamento (BAUTISTA et al. 2008; OTURAN; AARON, 2014).

2.2.1 Processo Fenton

Henry Fenton em 1894 relatou que o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) poderia ser ativado por sais ferrosos (Fe^{2+}) para oxidar o ácido tartárico. Quarenta anos após esta observação inicial, Haber e Weiss (1934) estudaram a reação entre H_2O_2 e os íons ferro e propuseram a reação química chamada "reação de Fenton" (Equação 2.1). Nesta reação os íons ferrosos catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio, resultando na geração de radicais hidroxila. O radical hidroxila é a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea (NOGUEIRA et al., 2007; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMA, 2014; POURAN; AZI; DAUD, 2015).



Simultaneamente à reação expressa na Equação 2.1, ocorre uma sequência de reações secundárias que compõe o mecanismo do processo Fenton representado nas Equações 2.1 a 2.9. Nestas equações, as espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} , Fe^{3+}), que existem como aquo-complexos, estão representadas sem as moléculas de água de hidratação para simplificação da representação do texto (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMA, 2014).

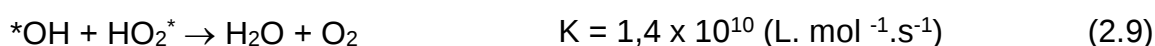
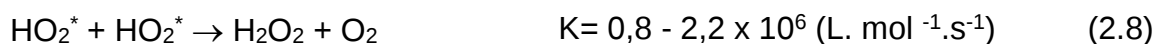
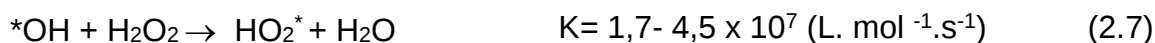
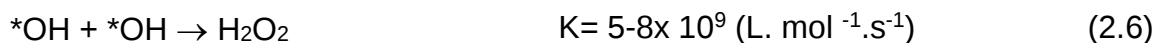


Conforme apresentado na Equação 2.2, os íons férricos (Fe^{3+}) formados na reação da Equação 2.1 podem reagir com H_2O_2 sofrendo redução e formando íons ferrosos (Fe^{2+}), que por sua vez podem ser novamente oxidados a Fe^{3+} , constituindo reações cíclicas de formação de Fe^{3+} e Fe^{2+} . A tendência é que a reação de redução do íon férrico ocorra na presença de excesso de H_2O_2 , pois nesta condição, a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação à de Fe^{3+} , uma vez que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 2.2) é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 2.1).

Além da formação de íons ferrosos (Equação 2.2), a reação conduz a formação do radical hidroperoxila (HO_2^*). Este radical apresenta um potencial de redução inferior ($E^\circ = 1,65\text{V}$) ao radical hidroxila, ou seja, é um oxidante mais fraco, apresentando menor eficiência no processo de degradação de compostos orgânicos. No entanto, ele contribui para a propagação da reação Fenton pela regeneração adicional de Fe^{2+} pela Equação 2.5 (GARCIA-SEGURA et al., 2017; MIRZAEI et al., 2017).

Uma variável importante na operação do processo Fenton é a concentração de catalisador, pois quando a quantidade de catalisador (íons ferrosos) no meio reacional excede o valor ótimo, esse excesso tem um efeito negativo, pois o radical hidroxila é consumido pelos íons ferrosos, conforme a reação da Equação 2.3. Este efeito é evidenciado também quando ocorre a ausência de substrato a ser oxidado (WANG et al., 2016).

Durante o processo Fenton também podem ocorrer reações indesejáveis do tipo radical-radical e radical-peróxido de hidrogênio, reações estas representadas nas Equações 2.6 a 2.9 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMA, 2014).



Observando estas últimas reações citadas, nota-se que concentração do peróxido de hidrogênio também é um fator importante na reação. Este atua como gerador do radical hidroxila na Equação 2.1, mas pode atuar como sequestrante eliminando os radicais mediante a reação da Equação 2.7. A tendência é que quando o H_2O_2 é dosado em excesso, esta reação de eliminação seja favorecida (WANG et al., 2016).

Analisando a complexa sequência de reações que compõe o processo Fenton, constata-se que a concentração de H_2O_2 , catalisador e relação entre eles é extremamente importante. Um excesso de catalisador ou H_2O_2 reduz a geração eficiente de radicais hidroxila, que podem ser facilmente eliminados pelas reações com íons ferrosos (Equação 2.3), peróxido de hidrogênio (Equação 2.7) e radicais hidroperoxila (Equação 2.9). A consequência do consumo de radicais hidroxila nestas reações de eliminação é a redução da eficiência geral do processo de oxidação, uma vez que a perda desse radical inibe parcialmente a degradação de poluentes orgânicos (GARCIA-SEGURA et al., 2016).

Outro fator importante no processo Fenton é o pH do meio reacional, a faixa de pH para obter a maior eficiência do processo Fenton é entre 2,5 a 3,0. Uma diminuição do pH (<2,5) resulta no consumo de radicais hidroxila, conforme a reação representada na Equação 2.10. Já o aumento do pH (>3,0) provoca a hidrólise e a precipitação de Fe^{3+} na solução, reduzindo a capacidade catalítica (WANG et al., 2016).



Portanto, após analisar esta sequência de reações que compõe o mecanismo reacional geral do processo Fenton, conclui-se que para a aplicação deste processo é essencial o controle da dosagem de cada um dos reagentes (catalisador e H_2O_2), assim como do pH para que o processo oxidativo seja eficiente (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMA, 2014).

O uso do elemento ferro no processo Fenton tem grandes vantagens como: (1) alta disponibilidade de ferro (é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, mas o elemento mais comum na Terra em termos de massa total); (2) compatibilidade ambiental e baixa toxicidade; (3) alta reatividade das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} ; (4) baixo custo comercial com amplo suprimento de catalisadores de ferro (BOKARE; CHOI, 2014).

No entanto, uma grande limitação que surge na aplicação de reações de Fenton homogêneo para tratamento de efluentes está relacionada principalmente à alta concentração (50 a 80 mg.L^{-1}) de íons ferro necessários para a remoção efetiva de contaminantes. Esta quantidade é significativamente maior do que a concentração máxima permitida para lançamento de efluentes em corpos hídricos, que segundo a Resolução do CONAMA nº 430/2011 é de 15 mg.L^{-1} de ferro dissolvido. Desta forma, o processo requer um pós-tratamento, ou seja, tratamento adicional para redução da concentração de íons ferro no efluente, o que requer uma quantidade de produtos gerando um custo adicional ao tratamento (MIRZAEI et al., 2017).

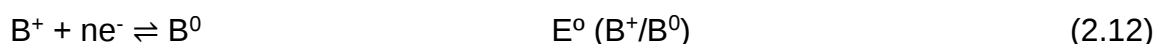
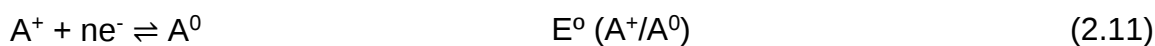
Uma vez que, tanto os processos Fenton tradicionais homogêneos, quanto os heterogêneos apresentam desvantagens, diversas pesquisas têm focado seus esforços em encontrar novos catalisadores Fenton, ou seja, novos compostos que sejam capazes de promover a geração de radicais hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio. Além de eficientes e tecnicamente adequados, estes novos compostos precisam ser ambientalmente aceitáveis e economicamente viáveis. Neste contexto, os conceitos básicos de eletroquímica servem como base teórica para a seleção de novos precursores catalíticos para decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio proposta neste estudo.

2.2.2 Eletroquímica da reação Fenton

Uma reação química em que ocorre a transferência de elétrons entre as espécies químicas é conhecida como reação de oxidação-redução, ou simplesmente de reação redox. Ou seja, em toda reação redox existe tanto o processo de oxidação quanto o de redução, os elétrons são transferidos da espécie que se oxida (perde elétrons) para a espécie que se reduz (ganha elétrons). Com isso, toda reação redox pode ser considerada como a soma de duas semi-reações, ou seja, uma semi-reação de oxidação e uma semi-reação de redução, que acontecem simultaneamente.

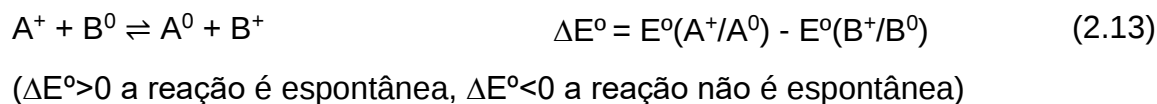
A tendência de um elemento ou composto em se reduzir ou oxidar é medida pelo Potencial Padrão de Eletrodo, conhecido como Potencial Padrão de Redução (E^0). Cada semi-reação tem um E^0 medido em volts (V) em relação a um padrão de referência (Eletrodo Padrão de Hidrogênio). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) estabeleceu que o E^0 e o seu sinal devem ser aplicados para as semi-reações escritas como semi-reações de redução, portanto os termos Potencial Padrão de Eletrodo e Potencial Padrão de Redução são sinônimos (BACCAN et al., 2001).

Em reação redox espontânea (pilha galvânica), a direção do fluxo dos elétrons depende do E^0 das duas semi-reações envolvidas. Nas reações genéricas representadas nas Equações 2.11 a 2.13, considerando que $E^0(A^+/A^0) > E^0(B^+/B^0)$, a semi-reação A representa o cátodo (ocorre redução), e a semi-reação B representa o ânodo (ocorre oxidação). Portanto, o fluxo de elétrons ocorre da semi-reação do ânodo (menor E^0), onde são gerados os elétrons para o cátodo (maior E^0) que consome os elétrons.



Para confirmar se as reações redox são espontâneas, é preciso verificar o potencial da reação global, estimado pela diferença entre os potenciais das semi-reações do cátodo e ânodo ($\Delta E^0 = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ânodo}}$), sendo que quando $\Delta E^0 > 0$ a

reação é espontânea. Considerando que nas Equações 2.11 e 2.12 o $E^{\circ}(A^{+}/A^0) > E^{\circ}(B^{+}/B^0)$, a reação global é:



Por fim, ressalta-se que na reação global o número de elétrons transferidos nas semi-reações devem ser iguais, podendo ser necessário o balanceamento da reação.

Após esta abordagem inicial revisando alguns conceitos de eletroquímica, pode-se afirmar que no mecanismo das reações do processo Fenton empregando íons Fe^{2+} , o H_2O_2 produz *OH através de uma reação redox mediante a transferência de elétrons gerados na oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} . A reação somente ocorre espontaneamente pois o ferro que está se oxidando apresenta menor potencial padrão de redução ($E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$) que o peróxido ($E^{\circ}(H_2O_2/H_2O) = 1,77V$). Ou seja, para ocorrer a reação de decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio em radical hidroxila (*OH) é necessário uma reação paralela de oxidação que forneça elétrons para que o H_2O_2 gere o radical *OH na decomposição (Equação 2.14).



Deste modo, a decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio consiste basicamente em um sistema redox, formando uma pilha galvânica (reação espontânea), onde o peróxido de hidrogênio atua como cátodo e o catalisador como ânodo. Assim, para que este sistema redox ocorra, o elemento empregado como ânodo deve possuir um potencial de redução inferior ao do H_2O_2 ($E^{\circ} = 1,77V$). Sendo assim, o potencial padrão de redução se caracteriza como o primeiro critério a ser analisado na escolha de elementos e compostos a serem avaliados na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila.

A Tabela 2.2 apresenta as semi-reações de diversos elementos e compostos, os quais estão listados em ordem numérica crescente em relação ao potencial padrão de redução (E°). Sendo assim, partindo da compreensão dos princípios

reacionais do processo Fenton e com uma análise dos valores de E^0 tabelados, pode-se indicar possíveis precursores catalíticos para reações do tipo Fenton.

Tabela 2.2 - Potencias Padrão de Redução (E^0).

Semi-reação	E^0 (V)
$\text{Li}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li} (\text{s})$	-3,05
$\text{K}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K} (\text{s})$	-2,93
$\text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba} (\text{s})$	-2,90
$\text{Sr}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr} (\text{s})$	-2,89
$\text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca} (\text{s})$	-2,87
$\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na} (\text{s})$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg} (\text{s})$	-2,37
$\text{Be}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be} (\text{s})$	-1,85
$\text{Al}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al} (\text{s})$	-1,66
$\text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn} (\text{s})$	-1,18
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2\text{OH}^- (\text{aq})$	-0,83
$\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} (\text{s})$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr} (\text{s})$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} (\text{s})$	-0,44
$\text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} (\text{s})$	-0,40
$\text{PbSO}_4 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} (\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	-0,31
$\text{Co}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co} (\text{s})$	-0,28
$\text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} (\text{s})$	-0,25
$\text{Sn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn} (\text{s})$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} (\text{s})$	-0,13
$2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	0,00
$\text{Sn}^{4+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+} (\text{aq})$	+0,13
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+ (\text{aq})$	+0,15
$\text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{AgCl} (\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$	+0,22
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$	+0,34
$\text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^- (\text{aq})$	+0,40
$\text{I}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^- (\text{aq})$	+0,53
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + 4\text{OH}^- (\text{aq})$	+0,59
$\text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$	+0,68
$\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$	+0,77
$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$	+0,80
$\text{Hg}_2^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} (\text{l})$	+0,85
$2\text{Hg}_2^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} (\text{aq})$	+0,92
$\text{NO}_3^- (\text{aq}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^- (\text{aq})$	+1,07
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2 (\text{s}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + 14\text{H}^+ (\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	+1,36
$\text{Au}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} (\text{s})$	+1,50
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8\text{H}^+ (\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Ce}^{4+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+} (\text{aq})$	+1,61

Continuação Tabela 2.2.

Semi-reação	E° (V)
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Co}^{3+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+} (\text{aq})$	+1,82
$\text{O}_3 (\text{g}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{F}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^- (\text{aq})$	+2,87

Fonte: Adaptado de Harris, 2008.

2.2.3 Novos precursores do processo Fenton reportados na literatura

Wang et al. (2016) estimaram que 84,4% dos estudos publicados sobre processos Fenton envolvem reações com catalisadores baseados no elemento ferro (Fe), 10,9% correspondem à parcela de estudos abrangendo o elemento cobre, e a pequena parcela restante (4,7%) envolve os demais elementos estudados (mangânês, prata, cromo, cério, cobalto e rutênio).

A Tabela 2.3 apresenta uma síntese de alguns trabalhos publicados com uso de precursores sem ferro para o processo Fenton. Esta tabela se apresenta mais sucinta em comparação com outros levantamentos realizados na literatura, pois para fins de comparação do potencial padrão de redução (E°) se abordou apenas os trabalhos que utilizam o elemento químico na sua forma isolada, seja na fase homogênea ou heterogênea. Assim, desconsiderou-se os trabalhos em que novos catalisadores com ferro são aplicados na forma mista com outros metais, ou ainda com o metal complexado em ligantes orgânicos ou inorgânicos, pois estes podem influenciar no mecanismos reacional. Como pode ser visto na Tabela 2.3, o E° de todos os elementos é inferior ao E° do peróxido de hidrogênio, confirmando o critério proposto para a seleção dos precursores catalíticos da decomposição radicalar do peróxido, investigada neste estudo.

Tabela 2.3 - Precursores catalíticos da reação Fenton citados na literatura.

Precursores	Potencial Padrão de Redução (eV)	Uso	Autores
Alumínio (Al)	$E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,66 \text{ V}$	Degradação de bisfenol-A Tratamento de efluente têxtil real	Liu et al., 2011 Khatri et.al., 2018
Cério (Ce)	$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1,72 \text{ V}$	Degradação do corante azo laranja ácido	Wang; Shen; Chen, 2014 Zang et al., 2017
Cobre (Cu)	$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,15 \text{ V}$	Atrazina	Gallard; Laat; Legube, 1999
		Compostos fenólicos	Iboukhoulef; Amrane; Kadi, 2014
		Degradação de nitrobenzeno	Nichela et al., 2013
		Compostos farmacêuticos (diclofenaco e carbamazepina)	Lee; Lee; Lee, 2014
Cromo (Cr)	$E^0(\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}) = +1,35 \text{ V}$	Degradação 4-clorofenol	Bokare; Choi, 2011
Manganês (Mn)	$E^0(\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}) = +1,23 \text{ V}$	Degradação de glifosato	Balci et al., 2009
		Degradação do corante azul de metileno	Kima et al., 2017
Prata (Ag)	$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = +0,80 \text{ V}$	Degradação de bisfenol A e etinilestradiol	Park; Heo; Yoon, 2016
Rutênio (Ru)	$E^0(\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}) = +1,29 \text{ V}$	Degradação de bisfenol-A (empregado apenas na forma complexado)	Hu et al., 2011

Fonte: Autora.

Um fato interessante a ser destacado é em relação ao uso do cobalto. De acordo com Bokare e Choi (2014), alguns estudos investigaram a geração de $^*\text{OH}$ a partir do H_2O_2 catalisada pelo Co^{2+} , porém a existência de uma via de oxidação semelhante à Fenton através da formação de $^*\text{OH}$ não foi discutida ou confirmada nestes trabalhos. Sabendo que o $E^0 \text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 1,92 \text{ V}$, torna-se simples concluir que o cobalto isolado, neste estado de valência, não promove a decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio, portanto o mecanismo radicalar não poderia ser comprovado nestes estudos.

Bokare e Choi (2014), ao avaliarem os novos elementos empregados como catalisadores na reação Fenton, concluíram que a decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio é diretamente governada pelo pH da solução e pela composição do catalisador (para catalisadores heterogêneos e complexados).

Destacaram, também, que os catalisadores devem ter uma aplicação ambientalmente aceitável. Neste sentido, o cromo e o cério apresentam limitações para aplicações em larga escala, visto que apresentam efeitos citotóxicos, podendo ser usados apenas em casos específicos, como em processos onde o cromo já se encontra presente como contaminante e cujo objetivo da reação seja a remoção prévia da matéria orgânica (BOKARE; CHOI, 2011).

2.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos tópicos apresentados nesta revisão bibliográfica, torna-se evidente a importância de estudo envolvendo os processos oxidativos avançados, uma vez que os mesmos apresentam capacidade de degradação de moléculas orgânicas com alta estabilidade química, as quais são resíduos recorrentes nos processos produtivos. Embora o processo Fenton tradicional seja um processo estabelecido, as desvantagens envolvendo as etapas de recuperação do ferro têm despertado o interesse em novos catalisadores para a decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio. Desta forma, a literatura apresenta pesquisas envolvendo o emprego de outros metais de transição em substituição ao ferro.

Tendo como base os potenciais padrão de redução dos elementos apresentados na Tabela 2.2, este estudo apresenta como diferencial e inovação o estudo dos halogênios (não metais) iodo, cloro e bromo na forma dos íons cloreto (Cl^-), iodeto (I^-) e brometo (Br^-) como precursores catalíticos da decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio.

Ao avaliar o potencial padrão de redução dos elementos propostos, $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)=0,53\text{V}$, $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1,36\text{V}$, $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-)=1,07\text{V}$ verificou-se que estes atendem ao critério eletroquímico para a reação redox, pois o E° destes possíveis precursores são inferiores ao E° do peróxido de hidrogênio ($E^\circ=1,77\text{V}$). Outro fator determinante para a escolha destas espécies químicas está no produto gerado pelas reações de oxidação (I_2 e Cl_2), os quais se comportam como oxidantes e, conseqüentemente, podem contribuir na degradação dos compostos orgânicos potencializando o processo oxidativo. Além disso, o I_2 é praticamente insolúvel em água podendo ser facilmente removido por meio de uma etapa de separação física, sem necessitar de adição de outros produtos químicos. Por sua vez, o Cl_2 é um gás largamente

empregado para desinfecção de água potável, o qual também não necessita de uma etapa posterior de remoção.

Por fim, a proposta de investigação destes novos precursores se caracteriza pela busca de uma nova rota para a geração de um processo oxidativo avançado, indo de encontro com as demandas nacionais e mundiais que buscam processos alternativos, rápidos, eficientes e limpos, que permitam degradar completamente compostos orgânicos persistentes.

2.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOZZI, R.; VINCENZO, C.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51–59, 1999.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMA K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557–572, 2014.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3a ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.

BALCI, B.; OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; SIRESE, L. Decontamination of aqueous glyphosate (aminomethyl). phosphonic acid, and glufosinate solutions by electro-fenton-like process with Mn^{2+} as the catalyst. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 57, 4888-4894, 2009.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 1323-1338, 2008.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Advanced oxidation process based on the $Cr(III)/Cr(VI)$ redox cycle. **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 9332-9338, 2011.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 2014.

CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasília, 2011.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; MANUEL, R. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93-99, 2017.

FAST, S. A.; GUDE, V. G.; TRUAX, D. D.; MARTIN, J.; MAGBANUA, B. A Critical Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Emerging Contaminants Removal. **Environmental Processes**, v.4, p. 283–302, 2017.

FERNANDEZ, C.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, p. 1202-1211, 2010.

GALLARD, H.; LAAT, J. D.; LEGUBE, B. Comparative study of the rate of decomposition of H₂O₂ and of atrazine by Fe(III)/H₂O₂, Cu(II)/H₂O₂, Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂. **Journal of Water Science**, v. 12, p. 713-728, 1999.

GARCIA-SEGURA, S.; BELLOTINDOS, L.M.; HUAN, Y.; BRILLAS, E.; LU, M.; Fluidized-bed Fenton process as alternative wastewater treatment technology—A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 211–225, 2016.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 31, p. 1–35, 2017.

HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. 7a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HU, Z.; LEUNG, C. F.; TSANG, Y. K.; DU, H.; LIANG, H.; QIU, Y.; LAU, T.C. A recyclable polymer-supported ruthenium catalyst for the oxidative degradation of bisphenol A in water using hydrogen peroxide. **New J. Chem.**, v. 35, p. 149-155, 2011.

IBOURKHOULEF, H.; AMRANE, A.; KADI, H. Removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by a Fenton-like system H₂O₂/Cu(II)-thermodynamic and kinetic modelling. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-6, 2014.

JARDIM, W.F. **Fotocatálise: aplicações ambientais**, Instituto de Química, UNICAMP, 1996.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 4676-4697, 2018.

KHATRI, J.; NIDHEESH, P. V.; SINGH, T. S. A.; KUMAR, M. S. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 67–73, 2018.

KIMA, E. J.; OH, D.; LEE, C. S.; GONG, J.; KIM, J. Manganese oxide nanorods as a robust Fenton-like catalyst at neutral pH: Crystal phase-dependent behavior. **Catalysis Today**, v. 282, p. 71-76, 2017.

LEE, H. J.; LEE, H. S.; LEE, C.H. Degradation of diclofenac and carbamazepine by the copper(II)-catalyzed dark and photo-assisted Fenton-like systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 258-264, 2014.

LIU, S.; FENG, X.; GU, F.; LI X.; WANG, Y. Sequential reduction/oxidation of azo dyes in a three-dimensional biofilm electrode reactor. **Chemosphere**, v. 186, p. 287-294, 2017.

LIU, W.; ZHANG, H.; CAO, B.; LIN, K.; GAN, J. Oxidative removal of bisphenol A using zero valente aluminum-acid system. **Water Research**, v. 45, p. 1872-1878, 2011.

MARMITT, S; PIROTTA, L.V.; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e uv/h₂o₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química. Nova**, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of harmaceuticals from water by homo/heterogonous Fenton-type processes - A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665-688, 2017.

NICHELA, D. A.; BERKOVIC, A. M.; COSTANE, M. R.; JULIARENA, M. P.; EINSCHLAG, F. S. G. Nitrobenzene degradation in Fenton-like sustems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II)- and Fe(III)- based systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1148-1157, 2013.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. **Environ Sci Pollut**, v. 20, p. 2099-2132, 2013.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210-227, 2017.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A., VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Environmental Science and Technology**, v. 44, p. 2577-2641, 2014.

PARK, C. M.; HEO, J.; YOON, Y. Oxidative degradation of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol by Fenton-like activity of silver nanoparticles in aqueous solution. **Chemosphere**, p. 1-6, 2016.

POURAN, S.R.; AZIZ, A.R.A.; DAUD, W.M.A.W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 2, p.53–69, 2015.

RIBEIRO, A.R.; NUNES, O.C.; PEREIRA, M.F.R.; SILVA, A.M.T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015.

WANG, Y.; SHEN, X.; CHEN, F. Improving the catalytic activity of CeO₂/H₂O₂ system by sulfation pretreatment of CeO₂. **Journal of Molecular Catalysis A Chemical**, v. 381, p. 38-45, 2014.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 762-787, 2016.

ZANG, C.; ZHANG, X.; HU, S.; CHEN, F. The role of exposed facets in the Fenton-like reactivity of CeO₂ nanocrystal to the Orange II. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 216, p. 106-113, 2017.

ZHOU, Z.; LIN, S.; YUE, T.; LEE, T. Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles. **Journal of Food Engineering**, v.126, p. 133–141, 2014.

CAPÍTULO III

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE PRECURSORES CATALÍTICOS DA DECOMPOSIÇÃO RADICALAR DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

3.1 INTRODUÇÃO

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um forte oxidante que tem recebido destaque nas tecnologias emergentes de tratamento de águas, como nos processos de oxidação avançada para degradação de poluentes orgânicos. Uma vez que o subproduto da oxidação mediada por H_2O_2 é a água e oxigênio, este tem sido reconhecido como um “oxidante verde”, ou seja, ambientalmente correto pois, ao contrário dos agentes oxidantes à base de cloro que geram subprodutos prejudiciais ao meio ambiente, o H_2O_2 não deixa resíduos nocivos no meio ambiente (NEYENS; BAEYENS, 2003; CIRIMINNA et al., 2016; SUBRAMANIAN; MADRAS, 2018).

Sendo o H_2O_2 relativamente estável sob temperatura ambiente, torna-se necessário uma espécie química que atue como ativadora, catalisadora ou promotora da decomposição do H_2O_2 . Para esta finalidade, utilizam-se catalisadores metálicos como ferro, manganês, cobre, entre outros, na forma homogênea ou heterogênea. Também podem ser empregadas rotas físicas como radiação ultravioleta, ultrassom, micro-ondas e tratamento térmico para ativação do H_2O_2 (MATTOS et al., 2003; SUBRAMANIAN; MADRAS, 2018).

A decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em solução é uma reação que pode ocorrer via intermediário radicalar e via não radicalar. A reação não radicalar é uma reação direta e simples (Equação 3.1), produzindo água e gás oxigênio (HASAN et al., 1999).



A reação via intermediário radicalar ocorre mediante mecanismo redox onde uma espécie química (catalisador), ao se oxidar, transfere elétrons para H_2O_2 , o qual emprega estes elétrons para se decompor radicalmente, mediante uma reação de redução, formando o radical hidroxila $\cdot\text{OH}$ (Equação 3.2). Este radical é um dos principais agentes oxidantes conhecidos ($E^\circ=2,8 \text{ V}$), de característica não seletiva que pode reagir com uma grande variedade de classes de compostos orgânicos de difícil degradação, podendo promover sua total mineralização (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMA, 2014).



No entanto, durante a reação radicalar, é possível que ocorra também a geração de outros intermediários de reação (radical hidroperoxila, ânion superóxido, ânion hidroperoxido), principalmente quando a reação de decomposição ocorre na ausência de contaminantes orgânicos ou em excesso de peróxido. Em ambas as condições, os radicais hidroxila formados reagem entre si em reações radical-radical e radical-peróxido de hidrogênio (Equações 3.3 a 3.6), resultando em água e oxigênio molecular gasoso, ou seja, os mesmos produtos da reação não radicalar (DO et al., 2009; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMA, 2014).



Neste contexto, a decomposição do peróxido de hidrogênio via radicalar tem despertado grande interesse da comunidade científica devido às inúmeras aplicações possíveis, principalmente no que se refere ao tratamento de efluentes.

Um exemplo clássico da reação via intermediário radicalar é a reação Fenton, em que os íons ferrosos (Fe^{2+}), ao se oxidarem a íons férricos (Fe^{3+}) geram elétrons, promovendo a decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio.



Considerando que os catalisadores metálicos como o ferro, nas formas metálica ($\text{Fe}^0_{(\text{s})}$) ou íons ferrosos ($\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$), geralmente empregados para decomposição do H_2O_2 , requerem um processo de pós-tratamento para a remoção destes metais, torna-se importante buscar novos precursores para decomposição radicalar do H_2O_2 . Uma das formas de selecionar possíveis precursores para a

decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio é através dos potenciais padrões de redução dos elementos (E^0).

Sendo a decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio um processo eletroquímico onde a espécie promotora da decomposição do peróxido de hidrogênio deve se oxidar em relação ao peróxido de hidrogênio, que se reduz, e que este processo deve ocorrer de forma espontânea, ou seja, se comportar como uma célula galvânica, uma forma simples de identificar possíveis novos catalisadores para a decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio é por meio de seus potenciais padrão de redução (E^0), os quais devem ser obrigatoriamente inferiores ao do H_2O_2 ($E^0 = 1,77V$).

Conceitualmente, uma célula galvânica representa um sistema eletroquímico onde reações de oxidação e redução, ao ocorrerem espontaneamente, conduzem a geração de energia, ou seja, apresentam um valor para a força eletromotriz (f.e.m.), representada por ΔE positivo (+). Para ocorrer de forma espontânea, o elemento ou o composto que atua como ânodo, responsável pela geração de elétrons através de uma reação de oxidação, deve obrigatoriamente apresentar potencial padrão de redução inferior ao do elemento ou composto que atua como cátodo, no caso o H_2O_2 ($E^0 = 1,77V$), responsável pelo consumo dos elétrons, mediante reação de redução. Cabe destacar que a espécie que atua como ânodo deve ser empregada na forma reduzida e não oxidada. Como exemplo, a reação para os íons ferrosos, cujo potencial padrão de redução ($E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+})$) é igual a 0,77 V (ATKINS; JONES, 2013).

Na reação global, o ferro, ao se oxidar, atua como ânodo e o peróxido de hidrogênio, ao se reduzir, atua como cátodo. A f.e.m. (ΔE) deste sistema, calculada pela diferença entre o $E^0_{Cátodo} - E^0_{Ânodo}$, corresponde a +1,07 V, indicando pelo valor positivo da mesma, que o sistema ocorre espontaneamente.

Uma forma muito empregada pela literatura para avaliar a capacidade de uma espécie química em atuar como ativadora da decomposição radicalar do H_2O_2 é a técnica de gasometria, que se baseia no acompanhamento do volume de gás gerado durante uma reação química em um determinado tempo, neste caso, a quantidade de gás oxigênio gerado. Por meio desta técnica é possível verificar se a reação ocorre via mecanismo radicalar ou não, mediante ensaios com o peróxido de hidrogênio e a espécie química selecionada, sendo conduzidos na ausência e na

presença de um contaminante orgânico facilmente oxidável, como azul de metileno ou fenol no meio reacional (OLIVEIRA et al, 2009; DIN; MOHAMMED, 1998; SIDDIQUI et al., 2013).

A técnica baseia-se no fato que, independentemente do mecanismo ser não radicalar ou radicalar, quando a reação se processa na ausência de contaminante orgânico, em ambos os casos o produto final será água e oxigênio molecular, gerando um determinado volume de oxigênio em função do tempo de decomposição. No caso da reação ser radicalar, sendo os radicais hidroxila espécies altamente oxidantes quando na presença de compostos orgânicos, os radicais formados reagem instantaneamente com as moléculas orgânicas oxidando-as, ou seja, incorporando o oxigênio à sua estrutura ao invés de conduzir a geração de oxigênio molecular, diminuindo ou cessando assim a liberação de gás oxigênio na reação, reduzindo o volume de oxigênio produzido em relação ao ensaio em branco, conduzido na ausência do contaminante orgânico. Caso o mecanismo seja não radicalar, os volumes de oxigênio produzido por ambos os ensaios (com e sem contaminante orgânico) são muito similares.

3.2 OBJETIVOS

O objetivo deste capítulo foi avaliar o potencial dos halogênios (não metais) iodo, cloro e bromo, na forma dos íons cloreto (Cl^-), iodeto (I^-) e brometo (Br^-), como precursores catalíticos da decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio, visto que os mesmos atendem ao critério eletroquímico de apresentar potenciais padrão de redução (E°) inferiores ao do H_2O_2 .

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Reagentes empregados

Os seguintes reagentes foram utilizados nos experimentos:

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4), 98 %, VETEC;
- Azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$), VETEC;
- Iodeto de potássio (KI), PA, SYNTH;

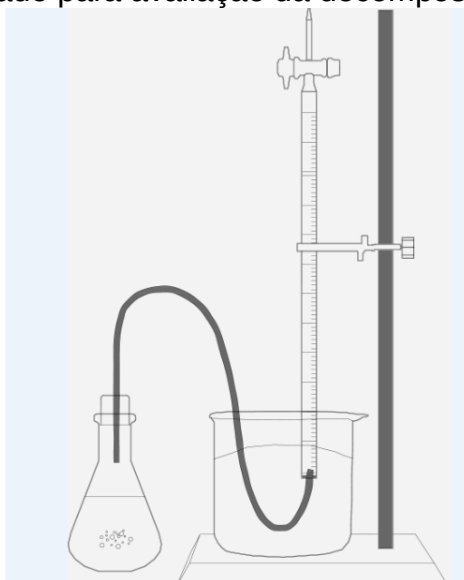
- Brometo de potássio (KBr), PA, VETEC;
- Cloreto de sódio (NaCl), PA, VETEC;
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 30%v/v, SIGMA-ALDRICH;
- Água deionizada.

3.3.2 Métodos

3.3.2.1 Avaliação da atividade catalítica na decomposição de H_2O_2

O potencial da atividade catalítica do iodeto, cloreto e brometo na decomposição do H_2O_2 foi avaliado pela técnica de gasometria monitorando o volume de gás oxigênio (O_2) gerado na reação, usando o sistema experimental apresentado na Figura 3.1. O volume de O_2 formado na reação entre o H_2O_2 e o catalisador foi medido pelo deslocamento da coluna de água em um sistema de medição, utilizando uma bureta invertida.

Figura 3.1 - Sistema utilizado para avaliação da decomposição de H_2O_2 .



Fonte: Autora.

As condições experimentais estabelecidas basearam-se no estudo realizado por Moretto (2011). Sendo assim, inicialmente foram conduzidos ensaios de atividade catalítica com água deionizada adicionando-se em um frasco de vidro de 25 mL: 9,5 mL de água deionizada, 0,2 mL de H_2O_2 (30%v/v), e 1 mL da solução de catalisador (KI, NaCl e KBr - $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Antes de adicionar o catalisador e o H_2O_2 ,

o pH do meio reacional foi ajustado em 3,0, com uma solução de H_2SO_4 (5%), o qual, como ocorre no processo Fenton, é considerado ideal para a decomposição catalítica do H_2O_2 (WANG et al., 2016). Após a adição dos reagentes, o frasco foi fechado e a reação foi acompanhada pela medida volumétrica do oxigênio (O_2) gerado em função do tempo reacional, verificando-se temporalmente a quantidade de gás produzido. Os ensaios foram realizados em triplicata e de forma paralela, foi realizado um ensaio em branco, somente com água deionizada e peróxido de hidrogênio.

3.3.2.2 Avaliação do mecanismo de decomposição radicalar de H_2O_2

Na segunda etapa, os ensaios foram realizados empregando uma solução de azul de metileno (AM) em substituição à água. O AM foi usado como molécula modelo de um contaminante para comprovar o mecanismo radicalar a partir do efeito do composto orgânico no volume de O_2 gerado. Nestes ensaios, foram adicionados 9,5 mL da solução de azul de metileno (20 mg.L^{-1}) no frasco de vidro. Após, o pH da solução foi ajustado em 3,0 e foram adicionados 0,2 mL de H_2O_2 (30%v/v) e 1 mL da solução de catalisador (KI, NaCl e KBr - $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

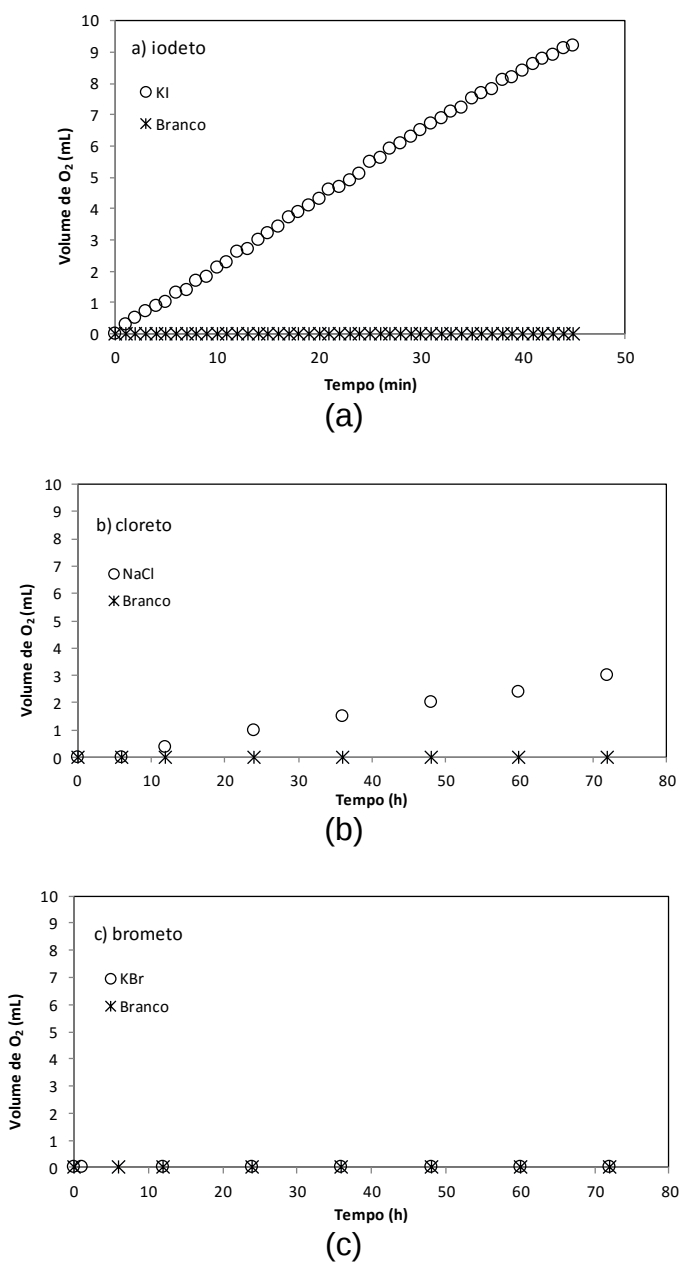
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.4.1 Avaliação da atividade catalítica na decomposição de H_2O_2

A metodologia empregada para avaliar a potencialidade de novos elementos químicos como promotores da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio considera a quantidade de O_2 gerada, em função do tempo, pela decomposição do H_2O_2 .

A quantidade de O_2 gerada em função do tempo reacional para reação de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio na presença de diferentes catalisadores está apresentada na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Volume de O_2 gerado na decomposição catalítica do H_2O_2 , na ausência de azul de metileno, empregando como catalisador: (a) iodeto (I^-); (b) cloreto (Cl^-); (c) brometo (Br^-).



Fonte: Autora.

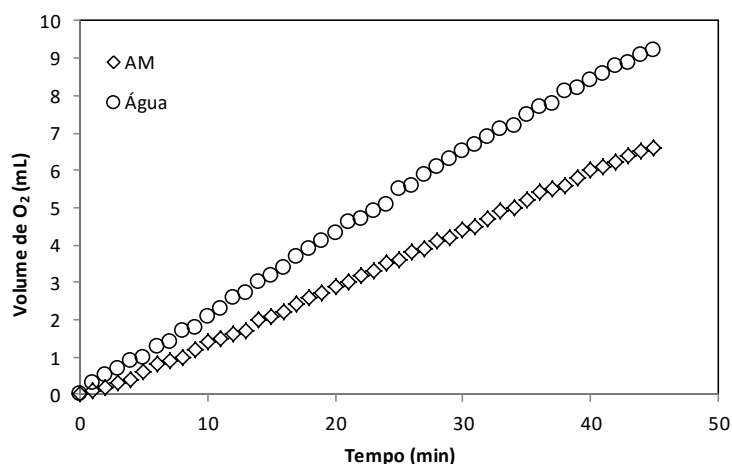
Observa-se que no ensaio realizado com presença de iodeto (Figura 3.2a) a geração de oxigênio molecular (O_2) ocorreu já nos minutos iniciais, aumentando gradativamente a geração de O_2 durante 45 minutos reacionais, totalizando 9,2 mL de gás gerado ao final do ensaio. O ensaio em branco (água e H_2O_2) não gerou O_2 no tempo reacional observado, evidenciando que o iodeto atuou como catalisador da decomposição do peróxido de hidrogênio em temperatura ambiente ($22^\circ C$) e pH 3,0.

A decomposição do H_2O_2 na presença do ânion cloreto (Figura 3.2b) se mostrou lenta, demorando 12 horas para iniciar, e a evolução da geração de bolhas de O_2 levou longos períodos de tempo para se manifestar. Desta forma, a reação foi monitorada durante o período de 72 horas, totalizando 3,0 mL de O_2 gerado ao final dos 3 dias acompanhados. Com a geração do O_2 , comprovou-se que o cloreto contribui para a decomposição catalítica do H_2O_2 , porém a reação é lenta, o que a torna inviável para uma futura aplicação.

Para o brometo (Figura 3.2c) não houve geração de O_2 , sendo evidenciado que o íon brometo não atua como catalisador da decomposição do H_2O_2 , indicando que, na prática, o previsto teoricamente não se reproduz. Não foram encontradas na literatura fundamentações que possam justificar ou contribuir para esclarecer a baixa e a ausência da atividade em relação aos íons cloreto e brometo, respectivamente.

Buscando comprovar se o processo de decomposição do peróxido de hidrogênio, principalmente observado para o íon iodeto, está ocorrendo de forma radicalar, com geração radical $\cdot\text{OH}$ ou não, paralelamente foram conduzidos ensaios na presença de um contaminante orgânico, o azul de metileno. A evolução do volume de O_2 gerado na reação de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por íons iodeto, na presença do azul de metileno, está apresentada na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Volume de O_2 gerado na decomposição catalítica do H_2O_2 , na presença de azul de metileno (AM), empregando o iodeto como catalisador.

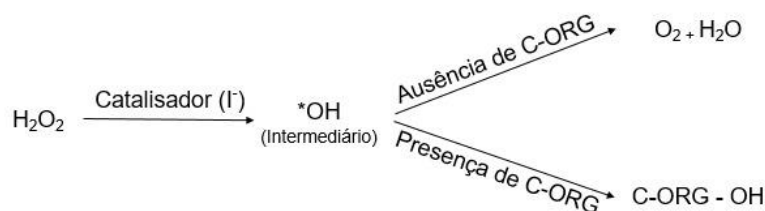


Fonte: Autora.

Analisando a Figura 3.3, observa-se para a reação conduzida na presença do contaminante orgânico, ou seja, do azul de metileno, uma redução na produção de O_2 em relação ao ensaio conduzido somente com água e H_2O_2 . Este comportamento é característico do mecanismo radicalar para a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio (OLIVEIRA et al., 2008).

Oliveira et al. (2009) relatam que quando o mecanismo de decomposição do H_2O_2 é via radicais livres, nos ensaios conduzidos na presença de um composto orgânico, se pode observar um efeito competidor pelos radicais *OH entre as reações de decomposição do H_2O_2 e de oxidação do poluente orgânico (AM), como ilustrado no mecanismo da Figura 3.4, conduzindo a uma diminuição da geração de O_2 .

Figura 3.4 - Esquema representativo da decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio, catalisada pelo iodeto (I^-), na ausência e presença de compostos orgânicos (C-ORG).



Fonte: Adaptado Carvalho (2009).

Corroborar com esta hipótese duas situações distintas observadas para o sistema reacional em análise, uma de caráter experimental e outra de caráter teórico:

i) experimentalmente o ensaio proporcionou, além da menor produção de O_2 , a remoção da coloração azul do meio reacional (Figura 3.5), o qual é um indicativo do caráter oxidativo do meio, que mediante reações de oxidação, proporcionadas pelos radicais hidroxila, conduz a um rearranjo estrutural da molécula do azul de metileno, a qual agora oxidada, perde sua capacidade de absorção de radiação na região visível do espectro (OLIVEIRA et al., 2008);

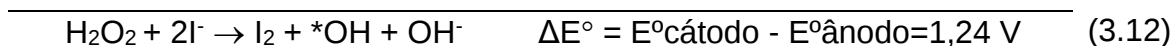
Figura 3.5 - Sistema reacional após ensaio de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por íons iodeto, na presença de azul de metileno.



Fonte: Autora

A remoção de coloração em sistemas aquosos seja em soluções sintéticas ou efluentes, mediante o emprego de agentes oxidativos é relatada por diversos autores na literatura, sendo empregada por alguns como indicativo da eficiência de processos oxidativos (ERTUGAY; ACAR, 2013; CRUZ-RIZO et al., 2017; FERNANDES et al., 2018).

ii) teoricamente ou conceitualmente o sistema reacional proposto possui uma força eletromotriz (f.e.m.= ΔE°) positiva para a reação de oxidação-redução entre o peróxido de hidrogênio e o iodeto, indicando que a reação redox ocorre espontaneamente, ou seja, se comporta como uma pilha galvânica, conforme as reações a seguir (Equações 3.10 a 3.12).



Sendo assim, tanto teoricamente quanto experimentalmente, os resultados comprovam que os íons iodeto atuam como catalisadores da decomposição radicalar do H_2O_2 . Outra vantagem observada para este sistema está relacionada a um dos produtos da reação, mais especificamente ao iodo (I_2) formado (Figura 3.5), que por ser uma molécula apolar com baixa solubilidade em água ($0,0013 \text{ mol.L}^{-1}$),

apresenta-se na forma de um precipitado (LEE, 1999). Neste contexto, após a reação, o iodo poderá ser facilmente removido/recuperado do sistema reacional, por um processo físico de sedimentação ou filtração, tornando o processo cíclico.

3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados dos ensaios realizados evidenciaram que o iodeto, em pH ácido, pode atuar como catalisador do mecanismo radicalar de decomposição do H_2O_2 . O mecanismo radicalar observado experimentalmente está de acordo com os dados teóricos da reação redox entre o peróxido de hidrogênio e iodeto, em que o iodeto atua como agente redutor do H_2O_2 , conduzindo a um processo redox espontâneo, ou seja, gerando uma pilha galvânica (ΔE° positivo).

O íon cloreto apresentou uma cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio lenta, tornando inviável uma possível aplicação em escala industrial, e o íon brometo não caracterizou-se como um catalisador da decomposição do H_2O_2 .

3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P.W; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMA K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557–572, 2014.

CARVALHO, K. T. G. **Síntese e modificação de óxidos de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais**. 2009. 87 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CIRIMINNA, R.; ALBANESE, L.; MENEGUZZO, F.; PAGLIARO, M. Hydrogen peroxide a key chemical for today's sustainable development. **ChemSusChem**, v. 9, p. 3374-3381, 2016.

CRUZ-RIZO, A.; GUTIÉRREZ-GRANADOS, S.; SALAZAR, R.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Application of electro-Fenton/BDD process for treating tannery wastewaters with industrial dyes. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 296-302, 2017.

DIN, A.M.S.E.; MOHAMMED, R.A. Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite. **Desalination**, v. 115, p. 145-153, 1998.

ERTUGAY, N.; ACAR, N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, 2013.

FERNANDES, N. C.; BRITO, L. B.; COSTA, G. G.; TAVEIRA, S. F.; CUNHA-FILHO, M. S. S.; OLIVEIRA, G. A. R.; MARRETO, R. N. Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests. **Chemico-Biological Interactions**, 2018.

HASAN, M.A.; ZAKI, M.I.; PASUPULETY, L.; KUMARI, K. Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 181, p. 171-179, 1999.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

MATTOS, I.L.; SHIRAISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDEZ, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

MORETTO, D. **Avaliação da remoção de pigmentação de calda de indústria de balas utilizando peróxido de hidrogênio promovido com íon hidroxila**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2011.

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

SIDDIQUI, S.; KESWANI, M.; BROOKS, B.; FUERST, A.; RAGHAVAN, S. A study of hydrogen peroxide decomposition in ammonia-peroxide mixtures (APM). **Microelectronic Engineering**, v. 102, p. 68–73, 2013.

SUBRAMANIAN, G.; MADRAS, G. Potentiation of hydrogen peroxide mediated water decontamination using thioglycolic acid. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 2200-2205, 2018.

OLIVEIRA, L.C.A.; RAMALHO, T.C.; SOUZA, E.F.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L.; PEREIRA, M.C.; FABRIS, J.D. Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, p. 169–176, 2008.

OLIVEIRA, L.C.A.; SILVA, A.C.; OLIVEIRA, D.Q.L.; ANASTACIO, A.L.; RAMALHO, T.C.; LOPES, J.H.; CARVALHO, H.W.P.; RODRIGUEZ TORRES, C.E. Nb-containing Hematites Fe₂_xNb_xO₃: The role of Nb⁵⁺ on the reactivity in presence of the H₂O₂ or ultraviolet light. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, p. 79–84, 2009.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 762-787, 2016.

CAPÍTULO IV

AVALIAÇÃO DO IODETO COMO CATALISADOR DA DECOMPOSIÇÃO RADICALAR DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES

4.1 INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido extensivamente estudados e usados como métodos de tratamento eficazes para degradar contaminantes orgânicos recalcitrantes e tóxicos em águas residuárias. Esses processos usam o radical hidroxila, um poderoso agente oxidante, que é capaz de promover a mineralização de poluentes orgânicos. Destaca-se entre os POA's o processo Fenton, que envolve as reações catalíticas de íons ferrosos (Fe^{2+}) na decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em radical hidroxila ($^*\text{OH}$). Este processo já tem sido empregado em escala real para degradar contaminantes orgânicos em unidades de tratamento de águas e efluentes industriais (LEE; LEE; LEE, 2014; MIKLOS et al, 2018).

O sucesso deste processo pode ser atribuído, em parte, à facilidade de operação e flexibilidade para implementação, inclusive em unidades de tratamento já existentes, além da alta eficiência na mineralização dos poluentes. Por outro lado, o emprego de grandes quantidades de íons ferrosos, torna necessária uma etapa de pós-tratamento do efluente para remoção do ferro, aumentando o custo do processo pela adição de produtos químicos. Considerando a viabilidade comprovada de implantação e eficiência do processo Fenton, bem como a desvantagem no uso do ferro, muitas pesquisas têm se concentrado em explorar novos catalisadores para substituir o mesmo (BOKARE; CHOI, 2014; WANG et al., 2016; MIRZAEI et al., 2017).

Visto que a reação Fenton consiste basicamente em uma reação redox, torna-se essencial avaliar o potencial padrão de redução (E°) das espécies químicas envolvidas no processo. Pois para que a reação ocorra espontaneamente e o H_2O_2 ($E^\circ = 1,77\text{V}$) sofra redução e se decompõe em $^*\text{OH}$, é necessário que o precursor catalítico apresente um valor de E° inferior ao E° do H_2O_2 .

Examinando os valores de E° para diversos elementos, verificou-se que o íon iodeto (I^-) é um potencial precursor catalítico na decomposição via radicalar do peróxido de hidrogênio, visto que atende ao critério eletroquímico ($E^\circ \text{ catalisador} < E^\circ \text{ H}_2\text{O}_2$), com valor de $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53\text{V}$. Outra característica importante que contribuiu para sua escolha está relacionada com o produto formado

na reação de oxidação do iodeto, que é o iodo (I_2), que, além de ser insolúvel em água, é um agente oxidante e pode contribuir na degradação oxidativa de compostos orgânicos, potencializando assim o processo oxidativo (KHALED et al., 2011). Além disso, o I_2 formado cristaliza na forma de escamas pretas que apresentam um brilho metálico, isto porque o I_2 é um composto com baixa solubilidade em meio aquoso ($0,0013 \text{ mol.L}^{-1}$) (LEE, 1999). Desta forma o iodo pode ser facilmente removido ao final da reação por um processo de sedimentação ou filtração, possibilitando o seu reuso após uma etapa de redução.

4.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste capítulo foi otimizar o emprego do iodeto como precursor catalítico da decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio, bem como aplicá-lo em ensaios de degradação de corantes orgânicos modelo.

Para atender a este objetivo geral, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

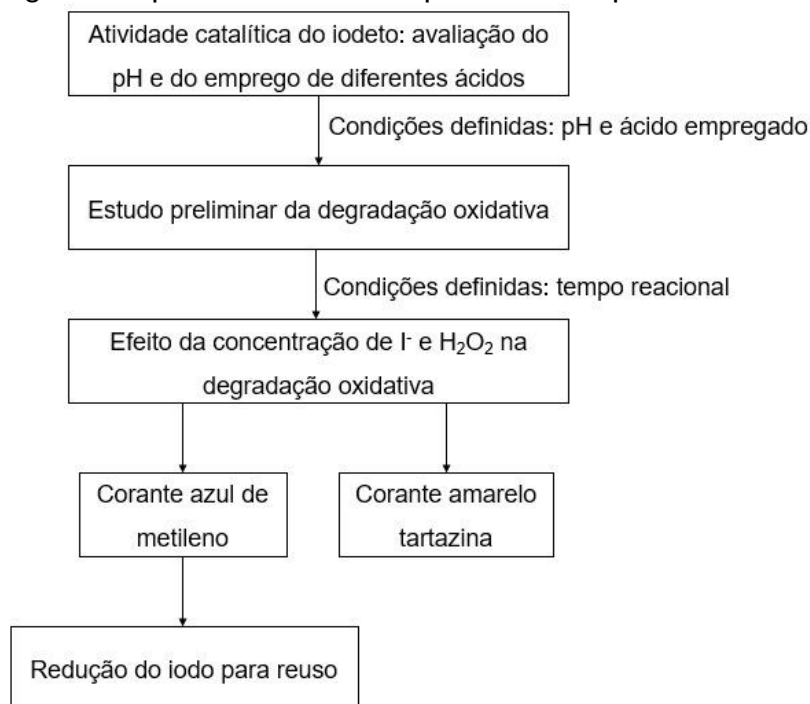
- Avaliar o efeito do pH e tipo de ácido na decomposição radicalar do peróxido de hidrogênio;
- Avaliar a potencialidade do processo oxidativo na degradação dos corantes azul de metileno e amarelo tartrazina.
- Avaliar o efeito das variáveis concentração de iodeto e concentração de peróxido de hidrogênio na degradação dos corantes.

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma apresentado na Figura 4.1 esquematiza a sequência de experimentos realizados para avaliar o emprego do iodeto. Na primeira etapa foi estudada a influência do pH e do emprego de diferentes ácidos na atividade catalítica radicalar do iodeto. Na segunda etapa foi realizado um estudo preliminar de degradação oxidativa para avaliar o tempo reacional. E por último, na terceira etapa, foram avaliados os efeitos da concentração de catalisador e de peróxido de hidrogênio na degradação dos corantes, azul de metileno e amarelo tartrazina,

aplicando como ferramenta de estudo um planejamento experimental e análise estatística.

Figura 4.1 - Diagrama representativo da sequência de experimentos realizados.



Fonte: Autora.

4.3.1 Reagentes empregados

Os seguintes reagentes foram utilizados nos experimentos:

- Ácido acético (CH_3COOH), PA, SYNTH;
- Ácido clorídrico (HCl), 37%, VETEC;
- Ácido nítrico (HNO_3), 65%, VETC;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4), 98 %, VETEC;
- Azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), VETEC;
- Amarelo tartrazina ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$), BRASTOK;
- Iodeto de potássio (KI), PA, SYNTH;
- Metabissulfito de sódio ($Na_2S_2O_5$), PA, VETEC;
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 30%v/v, SIGMA-ALDRICH;
- Água deionizada.

4.3.2 Avaliação da influência do pH e do emprego de diferentes ácidos no mecanismo de decomposição radicalar do H_2O_2

A atividade catalítica radicalar de decomposição do H_2O_2 foi avaliada pela técnica de gasometria, monitorando o volume de gás oxigênio (O_2) gerado na reação empregando água deionizada e uma solução de azul de metileno (AM). Os ensaios foram realizados variando o pH do sistema reacional (2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,4; 7,0), a fim de avaliar o efeito desta variável sobre o processo de decomposição do H_2O_2 . Uma solução de H_2SO_4 (5%) foi utilizada para o ajuste do pH.

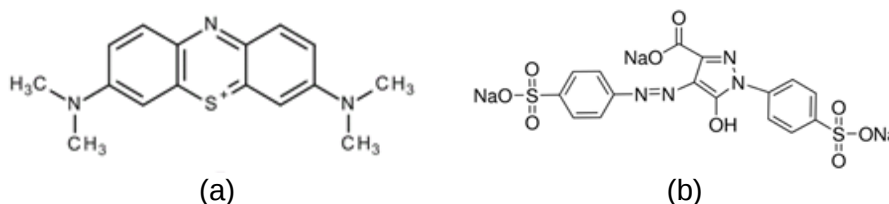
Com base no estudo de Moretto (2011), foram estabelecidas as condições experimentais. Adicionou-se 9,5 mL da solução de azul de metileno (20 mg.L^{-1}) ou água deionizada em um frasco de vidro, após o pH da solução foi ajustado e, em seguida foi adicionado 1mL de iodeto de potássio ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) e 0,2 mL de H_2O_2 .

Após a avaliação da influência do pH na atividade catalítica radicalar, foi constatado que a reação teve melhor desempenho com $\text{pH}_{\text{inicial}} = 2,5$. Com esta informação, foram conduzidos novos ensaios, em pH 2,5, empregando diferentes ácidos (sulfúrico- H_2SO_4 , oxidante; nítrico - HNO_3 , oxidante; clorídrico - HCl , redutor; acético - H_3CCOOH , complexante) para corrigir o pH e, desta forma, avaliar o efeito do ácido sobre a atividade catalítica na decomposição do peróxido de hidrogênio.

4.3.3 Avaliação do efeito do tempo reacional no processo de degradação oxidativa

Um estudo preliminar visando avaliar o efeito do tempo reacional na degradação oxidativa foi realizado empregando como modelo duas moléculas orgânicas com diferentes características: o azul de metileno (AM), um corante com características catiônicas, e o amarelo tartrazina (AT), um corante aniônico (Figura 4.2).

Figura 4.2 – Estrutura química dos corantes (a) Azul de metileno; (b) Amarelo tartrazina.



Fonte: Autora.

Os ensaios de degradação oxidativa, conduzidos em duplicata, foram realizados em batelada, em reatores de vidro de 125 mL (Figura 4.3), a temperatura ambiente (23 - 25°C).

Figura 4.3 - Aparato experimental utilizado nos ensaios de degradação oxidativa.



Fonte: Autora.

Os ensaios foram conduzidos empregando 100 mL da solução dos corantes azul de metileno e amarelo tartrazina, ambas contendo 100 mg.L⁻¹. Após ajustar o pH em 2,5, utilizando uma solução de H₂SO₄ (5%), foram adicionados 5 mL de iodeto de potássio (0,5 mol.L⁻¹) e 2 mL de peróxido de hidrogênio (30%, v/v). O sistema foi mantido em agitação magnética por 60 minutos reacionais.

Para acompanhamento da cinética de reação na remoção de cor dos corantes, periodicamente nos intervalos de 1, 3, 5, 7, 10, 15, 30 e 60 min, foi retirada uma alíquota de 1 mL da solução, a qual foi diluída 10 vezes e, após uma etapa de centrifugação (3500 RPM por 10 min), foi submetida à análise espectrofotométrica para determinação da concentração dos corantes. A leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro (LS LOGEN/LS-7052-BIV) no comprimento de onda de 665 nm para o AM e 426 nm para o AT.

A eficiência do processo de degradação oxidativa na mineralização das amostras foi avaliada pelos teores de Carbono Orgânico Total (COT), os quais foram determinados em ensaios destrutivos, após 15, 30 e 60 minutos reacionais. Para separação do iodo formado as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante analisado quanto ao COT, no equipamento Shimadzu, modelo TOC-V CSH.

4.3.4 Avaliação do efeito da concentração de I^- e H_2O_2 no processo de degradação oxidativa

Os efeitos das variáveis concentração de iodeto (I^-) e concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sobre a eficiência do processo oxidativo foram avaliados mediante o emprego de um planejamento experimental fatorial 2^2 , com quatro pontos fatoriais e três pontos centrais, totalizando 7 ensaios experimentais os quais foram realizados de forma aleatória, visando minimizar os erros sistemáticos.

Os ensaios foram conduzidos em batelada, sob agitação e temperatura de 25°C , empregando 100 mL de solução do corante (100 mg.L^{-1}) com pH ajustado em 2,5 utilizando uma solução de H_2SO_4 (5%).

A definição dos níveis das variáveis independentes (Tabela 4.1) foi baseada na estequiometria da reação, sendo que no ponto central foram empregadas as condições que representam estequiometricamente a total mineralização do corante.

Tabela 4.1 - Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial 2^2 .

Variáveis	Níveis Azul de Metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$)			Níveis Amarelo Tartrazina ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$)		
	-1	0	1	-1	0	1
(I^-) / mg	275	550	825	166	332	498
(H_2O_2) / mg	20	60	100	10	35	60

Fonte: Autora.

A concentração de carbono orgânico total (COT) e a massa de iodo recuperada foram as variáveis dependentes (respostas) empregadas para avaliar a eficiência do processo, após o período de 15 minutos reacionais. Os dados experimentais obtidos foram avaliados estatisticamente mediante o emprego do *software* Statistica 5.0, com nível de confiança de 95%.

4.3.5 Redução do iodo visando reuso

O iodo formado e separado por centrifugação nos ensaios experimentais do planejamento foi submetido a uma etapa de secagem a 80°C por 12 horas. Após, foi reduzido a iodeto com metabisulfito de sódio ($0,5\text{ mol.L}^{-1}$) visando o reuso em novas bateladas de degradação oxidativa.

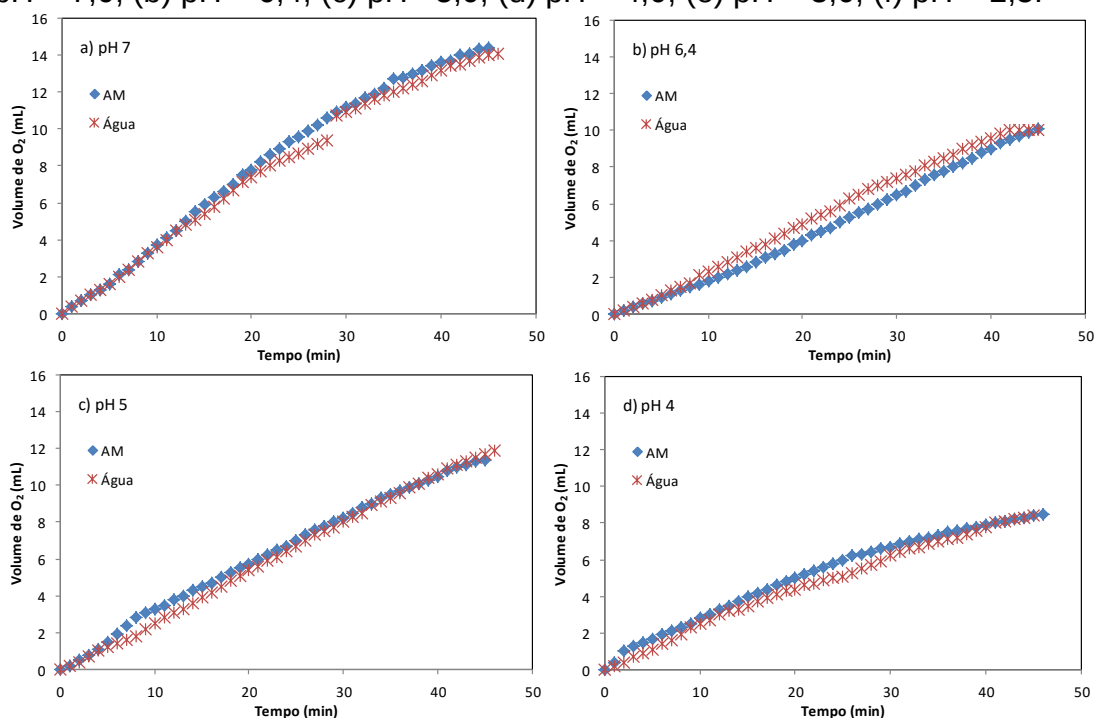
A quantidade de metabissulfito de sódio ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) adicionada foi a necessária para a completa solubilização do iodo, totalizando um volume de 15 mL, o qual foi padronizado para todas as amostras. Após a solubilização o volume final foi aferido em um balão volumétrico a 100 mL.

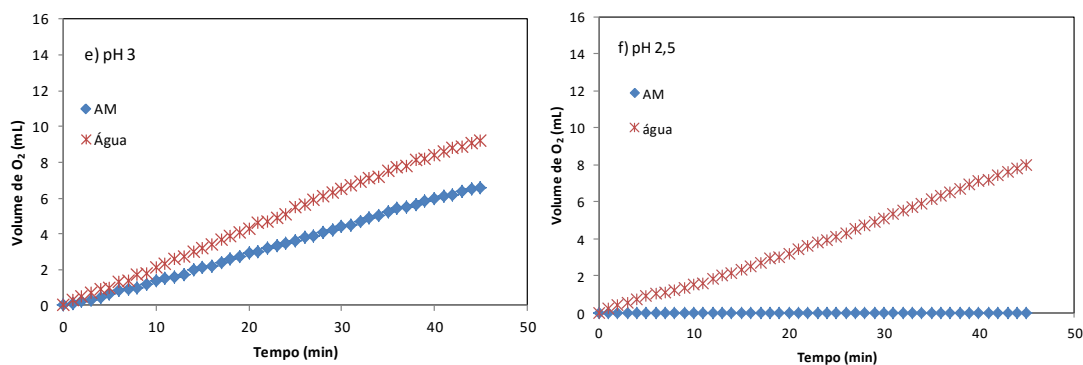
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.4.1 Avaliação da influência do pH e do emprego de diferentes ácidos no mecanismo de decomposição radicalar do H_2O_2

Os volumes de O_2 gerados na reações de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, na presença do azul de metileno (AM), em diferentes pH's estão apresentados na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Volume de O_2 gerado na decomposição catalítica do H_2O_2 na ausência de presença de azul de metileno, em diferentes pHs, corrigidos com ácido sulfúrico: (a) pH = 7,0; (b) pH = 6,4; (c) pH= 5,0; (d) pH = 4,0; (e) pH = 3,0; (f) pH = 2,5.





Fonte: Autora

Analisando a Figura 4.4, observa-se comportamentos distintos entre os ensaios (na ausência e na presença de contaminante orgânico) para a quantidade de O₂ produzida em função do pH do meio reacional, o qual apresenta duas regiões distintas, uma formada pelos ensaios com pH entre 4 e 7, e outra formada pelos ensaios conduzidos em pH 3 e 2,5.

Os ensaios conduzidos empregando pH 7; 6,4; 5 e 4, apresentaram, para os sistemas conduzidos na presença de AM, uma produção de O₂ semelhante a observada para os sistemas sem a presença do AM, indicando que não houve a geração de radicais hidroxila, ou seja, que nesta faixa de pH, a decomposição do peróxido de hidrogênio pelos íons iodeto ocorre, mas o mecanismo não é radicalar, ou seja, oxidativo. Corroborando com esta hipótese, a visível ausência de remoção da cor azul, que é característica da presença do azul de metileno na solução.

A cor de um composto está diretamente vinculada à sua estrutura química. Alterações na mesma, como uma simples ruptura de uma dupla ligação, conduzem à perda ou alteração da coloração devido à diminuição da estrutura de ressonância na molécula, proporcionada pela diminuição do número de ligações duplas conjugadas. Assim sendo, a manutenção da coloração após o ensaio é um indicativo de que a molécula de azul de metileno permanece com sua estrutura química intacta, indicando a ausência do processo oxidativo.

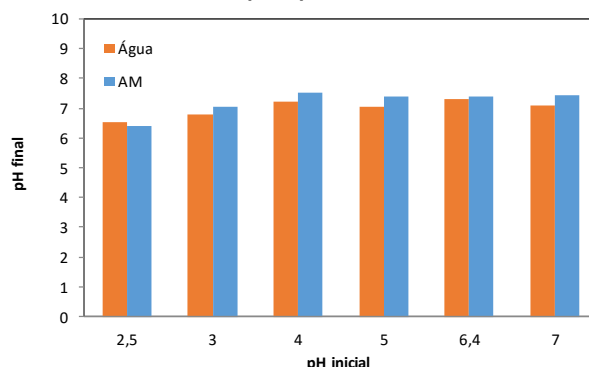
O oposto é observado para os ensaios conduzidos em pHs ≤ 3 , onde as reações conduzidas na presença do azul de metileno proporcionaram uma diminuição na quantidade de O₂ produzido em relação à observada para o ensaio realizado somente com água e H₂O₂, com destaque para a reação conduzida em pH 2,5, onde não houve geração de oxigênio. Esta tendência corrobora com os resultados observados no capítulo anterior, indicando que o mecanismo de

decomposição do peróxido de hidrogênio é radicalar e que o mesmo, para o iodeto, é extremamente dependente do pH do meio (OLIVEIRA et al., 2008; 2009).

De acordo com Bray e Liebhafsky (1931), a completa oxidação do iodeto em iodo só é possível em uma concentração elevada de íons H^+ , este fato justifica o bom resultado da atividade catalítica em meio reacional com pH's muito baixos. O processo Fenton tradicional apresenta condições semelhantes de operação, sendo o pH entre 2,5 e 3,0 considerado ótimo para o processo. Não foram testados pH's abaixo de 2,5, uma vez que níveis de $pH < 2,5$ resultam no consumo de radicais hidroxila (WANG et al., 2016).

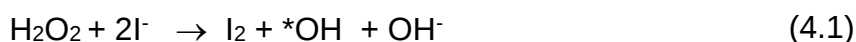
Após o término dos ensaios da atividade catalítica, foi medido o pH do meio reacional, com todos os ensaios, na ausência e presença de AM, apresentando um aumento do pH para próximo da neutralidade (Figura 4.5), o qual configura-se como vantajoso, pois dispensa o ajuste do pH ao final de um tratamento hipotético.

Figura 4.5 - Valores de pH final, após a avaliação da atividade catalítica para ensaios com água e azul de metileno (AM).



Fonte: Autora

Este aumento do pH está coerente com o mecanismo do sistema reacional proposto (Equação 4.1), o qual gera como um dos produtos reacionais o íon hidroxila, um agente alcalino responsável pelo aumento do pH.



Em relação ao efeito do caráter (oxidante, redutor ou complexante) do ácido empregado para ajustar o pH, constatou-se que todos os ácidos inorgânicos

apresentaram a mesma variação no volume de O_2 gerado, indicando ser o sistema reacional dependente do pH, mas não do tipo de ácido.

Entretanto, o ensaio conduzido com ácido acético e na ausência de contaminante orgânico, apresentou resultados distintos em relação aos demais ácidos. Diferentemente dos ensaios conduzidos com os ácidos H_2SO_4 , HNO_3 e HCl , todos de características inorgânicas, o ensaio conduzido com o ácido acético, de característica orgânica, na ausência do contaminante orgânico AM não apresentou geração de O_2 . Esta tendência foi vinculada ao caráter orgânico do ácido acético, caracterizando-o como um potencial poluente, o qual é passível de oxidação pelos radicais hidroxila gerados, minimizando ou cessando assim a geração de oxigênio molecular.

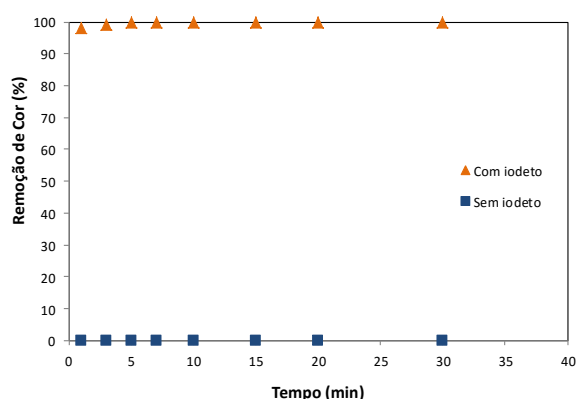
Com base nestes resultados, não se recomenda o uso de ácidos orgânicos para o ajuste de pH, uma vez que os mesmos podem atuar negativamente no processo, competindo com os poluentes pelos radicais hidroxila gerados no meio reacional.

Considerando que o ácido sulfúrico é comumente empregado no processo Fenton tradicional, optou-se pelo mesmo para continuidade dos estudos (ZHENG et al., 2016; ERTUGAY; ACAR, 2017).

4.4.2 Avaliação do efeito do tempo reacional no processo de degradação oxidativa

A evolução da perda de coloração da solução do azul de metileno em função do tempo reacional encontra-se na Figura 4.6.

Figura 4.6 - Remoção da cor (%) no ensaio de degradação oxidativa do azul de metileno (AM). Condições: $[AM] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 600 \text{ mg.L}^{-1}$; $[I^-] = 132 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH_{\text{inicial}} = 2,5$.



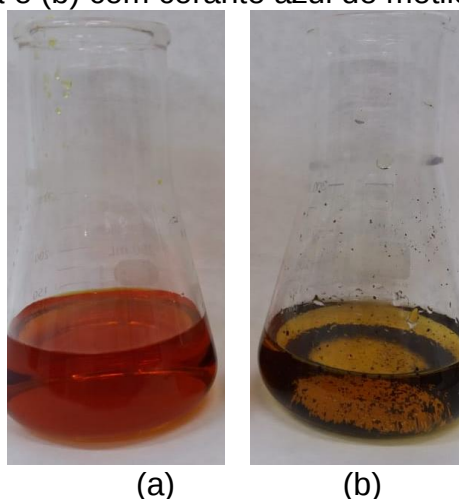
Fonte: Autora.

É possível observar na Figura 4.6 que para os ensaios de degradação oxidativa conduzidos com o AM apresentaram uma rápida descoloração, sendo 99% da cor azul foi removida nos três minutos iniciais da reação acompanhada pela formação de cristais de iodo insolúveis e iodo em solução (indicado pela coloração castanho do meio reacional), na forma do íon tri-iodeto (I_3^-), o qual apresenta elevada solubilidade em água e é formado na presença de íons iodeto, de acordo com a reação representada na Equação 4.2 (SANTOS; AFONSO; 2013).



Diferentemente do observado para o AM, o ensaio conduzido com o corante amarelo tartrazina (AT) não apresentou formação de precipitado, apresentando somente alteração visual da coloração, de amarelo claro para castanho/âmbar no momento em que o peróxido de hidrogênio foi adicionado ao meio reacional. A coloração castanha observada no ensaio com AT foi mais intensa que para o ensaio com AM (Figura 4.7), sendo característica da presença de iodo em solução evidenciando que a reação redox ocorreu.

Figura 4.7 - Coloração das amostras após a reação de degradação oxidativa, ensaio (a) com amarelo tartrazina e (b) com corante azul de metileno.



Fonte: Autora.

Entretanto a descoloração do corante AT não pode ser acompanhada por espectrofotometria em função do espectro de absorbância do íon tri-iodeto se

sobrepor ao espectro absorvância do corante amarelo tartrazina (Apêndice A). Por isso a degradação do AT foi acompanhada apenas pelos resultados de COT.

Os resultados das análises de COT obtidos para os dois corantes após 15, 30 e 60 minutos reacionais encontram-se apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultados da análise de COT. Condições: [AM] = 100 mg.L⁻¹; [AT] = 100 mg.L⁻¹ [H₂O₂] = 600 mg.L⁻¹; [I⁻] = 132 mg.L⁻¹; pH_{inicial} = 2,5. Tempo: 1 hora.

Corante	Amostra Inicial mg.L ⁻¹	Quantidade Removida (mg.L ⁻¹)			Remoção %		
		15 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min
AM	37,4	34,04 ± 0,53	34,63 ± 0,49	34,71 ± 0,76	91,0	92,2	93,0
AT	28,8	4,61 ± 0,38	4,68 ± 0,52	4,70 ± 0,40	16,1	16,3	16,5

Fonte: Autora.

Observa-se nos resultados descritos na Tabela 4.2 que houve a remoção parcial da matéria orgânica para os dois corantes avaliados e que os resultados foram muito similares para os tempos avaliados. Dentre os dois corantes avaliados, destacam-se os resultados observados para o azul de metileno com uma remoção de COT de 93 %, ou seja, 5,6 vezes superior à observada para o amarelo tartrazina, com 16,5 % de remoção.

Esta tendência foi vinculada às diferentes propriedades superficiais dos corantes, mais especificamente aos caracteres catiônico (positivo) do AM e aniônico (negativo) do AT, cuja discussão será aprofundada nos resultados obtidos para o planejamento experimental e explicará a respectiva tendência.

Considerando a pequena variação nas remoções de COT entre os tempos avaliados, para continuidade dos ensaios optou-se por empregar 15 minutos reacionais.

4.4.3 Avaliação do efeito da concentração de I⁻ e H₂O₂ no processo de degradação oxidativa do corante azul de metileno

A Tabela 4.3 apresenta a matriz do planejamento fatorial com os ensaios realizados com o corante azul de metileno e os resultados referentes à quantidade de COT (mg. L⁻¹) removida e a massa de iodo (I₂) (mg) recuperada após 15 minutos racionais.

Tabela 4.3 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com valores codificados e (reais) e resposta em termos de quantidade removida de COT (mg. L^{-1}) e a massa de iodo recuperada (mg) para os ensaios com o corante azul de metileno. Condição inicial: $[\text{AM}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,5$.

Ensaio	Massa de I^- (mg)	Equivalente de I_2 (mg)	Massa de H_2O_2 (mg)	COT (mg. L^{-1})	Massa I_2 (mg)
1	-1 (275)	137,5	-1 (20)	38,8	19,0
2	1 (825)	412,5	-1 (20)	38,3	14,1
3	-1 (275)	137,5	1 (100)	37,3	14,3
4	1 (825)	412,5	1 (100)	37,6	8,3
5	0 (550)	275,0	0 (60)	38,4	16,7
6	0 (550)	275,0	0 (60)	38,4	16,8
7	0 (550)	275,0	0 (60)	38,5	18,3

Fonte: Autora.

Os resultados para a quantidade de carbono removido foram similares entre os ensaios e a massa de iodo recuperada foi inferior à quantidade equivalente adicionada no início da reação na forma de iodeto, evidenciando que uma elevada quantidade de iodeto permanece em solução e na forma de iodo solúvel como íon tri-iodeto.

Os resultados da Tabela 4.3 foram analisados estatisticamente e a Tabela 4.4 apresenta os coeficientes de regressão das variáveis independentes para as respostas remoção de COT e massa de iodo.

Tabela 4.4 - Coeficientes de regressão para remoção de COT (mg) e massa de iodo recuperada (mg).

		Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t(2)	P
Remoção COT	Média	38,183	0,019	2007,11	0,0000
	(1) I^- (mg) (L)	-0,045	0,025	-1,79	0,2156
	(2) H_2O_2 (mg) (L)	-0,545	0,025	-21,66	0,0021
	1Lx2L	0,223	0,025	8,84	0,0125
Massa de Iodo	Média	15,343	0,343	44,72	0,0005
	(1) I^- (mg) (L)	-2,709	0,454	-5,97	0,0269
	(2) H_2O_2 (mg) (L)	-2,630	0,454	-5,80	0,0285
	1Lx2L	-0,028	0,454	-0,62	0,5994

*Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$).

Fonte: Autora.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.4, para resposta da remoção de COT (mg.L^{-1}), a quantidade de H_2O_2 apresentou efeito significativo negativo ($p < 0,05$), ou seja, nas maiores massas de peróxido de hidrogênio a remoção de COT foi menor, e a interação entre H_2O_2 *versus* I^- apresentou efeito significativo positivo, enquanto que a concentração massa de iodeto não apresentou efeito significativo. Para a massa de iodo recuperada as variáveis H_2O_2 e I^- apresentaram efeito significativo negativo, ou seja, quanto maior a massa destas variáveis menor a massa de iodo recuperada.

A partir desses resultados, modelos empíricos de primeira ordem foram propostos para a remoção de COT (mg) e para a massa de iodo recuperada (mg), os quais encontram-se representados pelas Equações 4.3 e 4.4.

$$\text{COT (mg.L}^{-1}\text{)}_{\text{(removido)}} = 38,182 - 0,054.(\text{H}_2\text{O}_2) + 0,22.(\text{I}^-.\text{H}_2\text{O}_2) \quad (4.3)$$

$$\text{Iodo (mg)}_{\text{(recuperado)}} = 15,34 - 2,7.(\text{I}^-) - 2,63.(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (4.4)$$

Na Tabela 4.5, onde encontram-se os resultados da análise de variância (ANOVA), é possível observar que $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o F_{tabelado} para as duas respostas avaliadas, com nível de confiança de 95% e uma porcentagem de variação explicada de 84% pra remoção de COT e de 92% para a massa de iodo recuperada. Portanto os modelos empíricos de primeira ordem foram validados, podendo ser usados para fins preditivos.

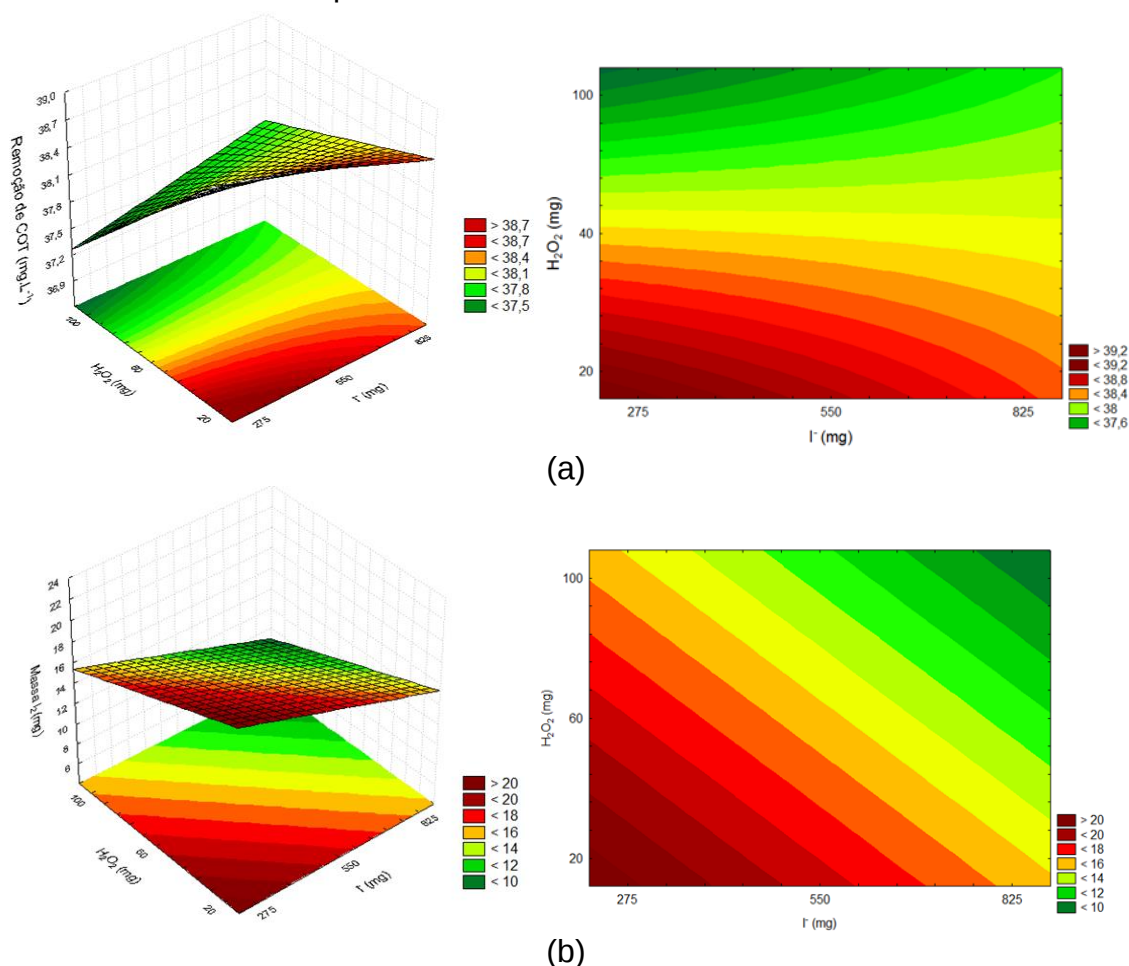
Tabela 4.5 - Análise de variância para remoção de COT e massa e iodo recuperada.

Causas de Variação		Soma de quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	R^2
Remoção COT	Regressão	1,39	2	0,69	9,24	6,94	0,90
	Resíduos	0,30	4	0,08			
	Falta de ajuste	0,30	2				
	Erro puro	0,01	2				
	Total	1,69	6				
Massa de Iodo	Regressão	57,05	2	28,52	7,49	6,94	0,84
	Resíduos	15,23	4	3,81			
	Falta de ajuste	15,18	2				
	Erro puro	0,05	2				
	Total	72,28	6				

Fonte: Autora.

Os modelos empíricos validados permitiram construção das superfícies de resposta (Figura 4.8), referente aos efeitos das variáveis independentes H_2O_2 e I^- sobre as respostas.

Figura 4.8 - Superfície de resposta e curva de contorno para (a) remoção de COT e (b) na massa de iodo recuperada.



Fonte: Autora.

Como pode ser observado na superfície de resposta (Figura 4.8) para o planejamento 2^2 os melhores resultados para a remoção de COT e de iodo recuperado foram encontrados na região que corresponde as menores quantidades de peróxido de hidrogênio (20mg) e iodeto (275 mg) no meio reacional.

Esta tendência, principalmente para a recuperação de iodo, está coerente com o mecanismo da reação de solubilização do iodo em meio aquoso, o qual emprega o iodeto com agente de solubilização, para formar o íon triiodeto (Equação 4.2) (SANTOS; AFONSO; 2013). Sendo assim, o aumento da concentração de

iodeto favorece a solubilização do iodo formado, diminuindo a quantidade de precipitado formado.

Além disto, os resultados sugerem uma correlação entre a massa de iodo e a remoção de COT, indicando que o iodo molecular insolúvel possa estar contribuindo para a remoção do azul de metileno.

4.4.4 Redução do iodo para reuso

O iodo insolúvel formado nos ensaios de degradação do AM (Figura 4.9), após as etapas de centrifugação e secagem, foi submetido a uma etapa de redução à íon iodeto com metabissulfito de sódio, conforme a Equação 4.5, visando um possível reuso.

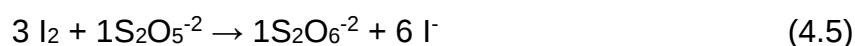
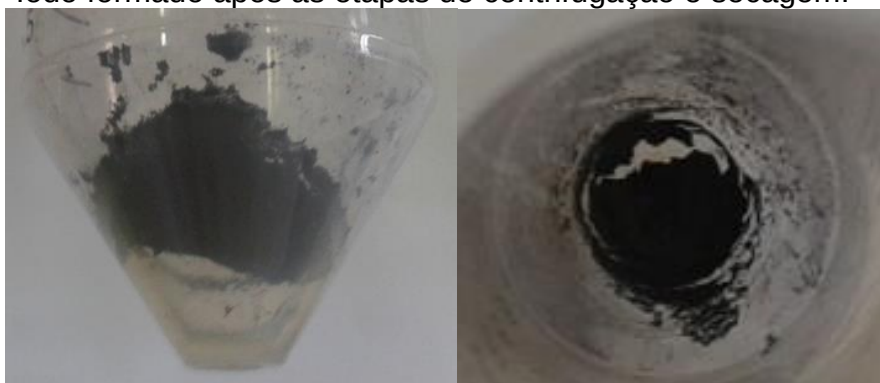


Figura 4.9 - Iodo formado após as etapas de centrifugação e secagem.



Fonte: Autora.

A reação de redução do iodo a iodeto com metabissulfito de sódio ocorre com solubilização do mesmo. Durante este ensaio constatou-se que a solução resultante do referido processo redox, a qual deveria ficar incolor, uma vez que ambos os produtos da reação (iodeto e persulfato) são incolores, apresentava uma intensa coloração azul (Figura 4.10), indicando a presença do corante azul de metileno, a qual foi confirmada mediante ensaios espectrofotométricos, visto que a solução apresentava um espectro de absorção característico do azul de metileno, como o apresentado no Apêndice A.

Figura 4.10 - Amostras após solubilização do iodo recuperado.



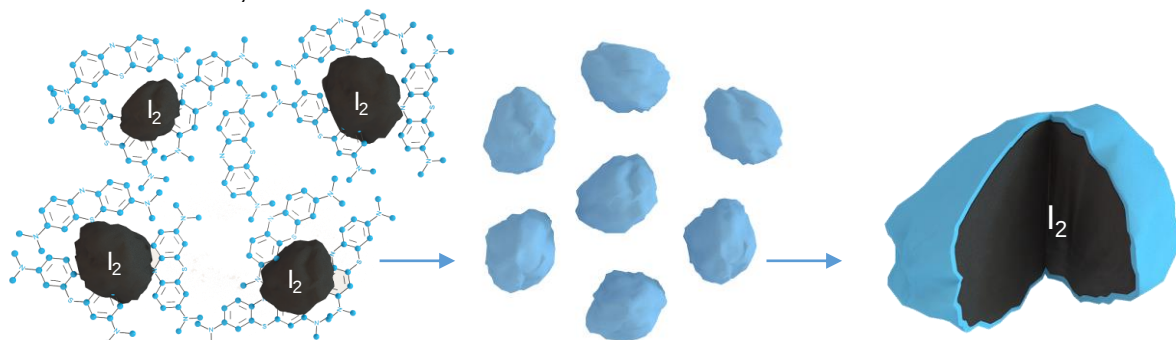
Fonte: Autora

A presença do azul de metileno na solução resultante da redução do iodo sólido com metabissulfito é um indicativo de que, concomitantemente ao processo oxidativo, está ocorrendo um processo adsortivo de característica não destrutiva. Em que iodo molecular sólido, se comporta como um adsorvente para o azul de metileno, um corante catiônico.

Este processo adsortivo pode ser vinculado às propriedades intrínsecas de ambos os compostos - mais especificamente ao caráter positivo do azul de metileno e a elevada densidade eletrônica do iodo molecular (I_2) - os quais apresentam características contrárias em termos de cargas, que favorecem o processo adsortivo mediante atração eletrostática.

A ausência de formação de precipitado e a intensificação da coloração âmbar característica de iodo em solução, observada para o ensaio conduzido com o amarelo tartrazina, um corante com características aniônicas, sugerem que o processo adsortivo do azul de metileno é o responsável pela estabilidade do iodo molecular (I_2) sólido em solução. Esta estabilidade foi relacionada ao recobrimento dos cristais de iodo, gerados na etapa oxidativa, por moléculas do azul de metileno, conforme mecanismo apresentado na Figura 4.11, impedindo que os cristais de iodo, agora revestidos com AM, sejam solubilizados pelo iodeto em excesso, na forma de íon tri-iodeto, permitindo assim sua recuperação do meio reacional.

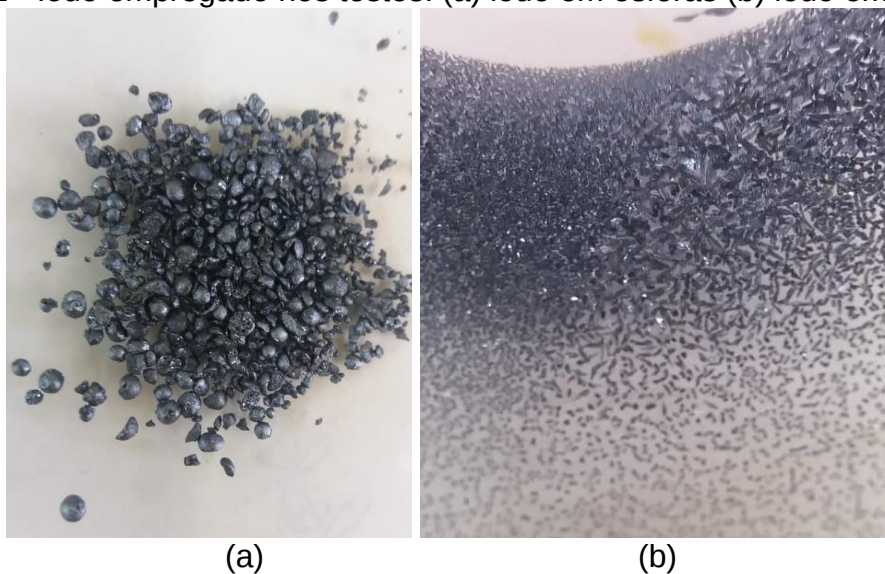
Figura 4.11 - Esquema representativo do processo de adsorção das moléculas de azul de metileno, recobrindo os cristais de I_2 formados.



Fonte: Autora.

Visando confirmar esta hipótese foram conduzidos novos ensaios adsortivos com o azul de metileno, empregando iodo molecular (550mg) com diferentes granulometrias (uma esférica e outra na forma de cristais) como adsorvente (Figura 4.12).

Figura 4.12 - Iodo empregado nos testes: (a) iodo em esferas (b) iodo em cristais.



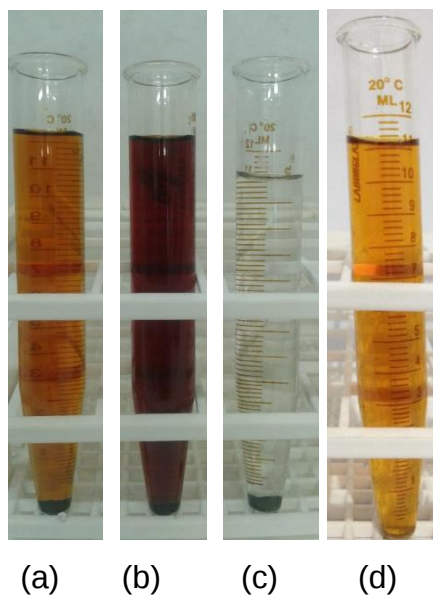
Fonte: Autora.

Ambos os ensaios conduziram à remoção da coloração da solução de azul de metileno, sendo que a velocidade de remoção foi inversamente proporcional à granulometria, com os cristais, com maior área superficial, apresentando uma remoção mais rápida em relação às esferas, de menor área superficial.

Após a adsorção do azul de metileno, o iodo sólido com o corante adsorvido obtido pelos três ensaios (reação oxidativa e adsorção) foi submetido a uma etapa

de ressolubilização com iodeto. O resultado visual deste ensaio encontra-se apresentado na Figura 4.13.

Figura 4.13 - Resultado da ressolubilização, com solução de iodeto de potássio, do iodo molecular contendo AM adsorvido, obtidos pelos ensaios adsortivos com (a) cristais de iodo, (b) esferas comerciais de iodo, (c) iodo recuperado do processo de degradação oxidativa com peróxido de hidrogênio e (d) apenas iodo comercial sem AM adsorvido.



Fonte: Autora.

Como observado na Figura 4.13 no ensaio conduzido com iodo puro a adição da solução de iodeto proporcionou a solubilização total do iodo. Tendência contrária foi observada para os ensaios conduzidos com o iodo contendo o azul de metileno adsorvido em sua superfície, com todos os ensaios apresentando elevada quantidade de iodo na forma insolúvel, após a etapa de solubilização, comprovando a hipótese de que o corante azul de metileno, quando adsorvido, atua como uma barreira protetora, dificultando a solubilização do iodo molecular.

Além disto, a coloração das soluções variou, apresentando maior intensidade na amostra com esferas de iodo quando comparada à amostra com cristais, sugerindo que este efeito está diretamente relacionado com o tamanho das partículas de iodo.

Quanto maior as partículas de iodo, menor a área de contato e menos eficiente se torna o processo adsortivo, gerando lacunas no recobrimento, as quais atuam como regiões de acesso do iodeto ao iodo molecular, conduzindo a sua solubilização.

Neste contexto, a inexistência da coloração âmbar observada para ensaio conduzido com o iodo gerado no processo oxidativo sugere que o recobrimento superficial das partículas ocorre de forma mais efetiva, provavelmente concomitantemente com a geração do iodo, pela reação redox, ou seja, sobre partículas muito pequenas, permitindo assim um recobrimento mais eficiente, o qual impede o acesso do iodeto ao iodo, o qual conduziria a sua solubilização.

A presença de iodeto em excesso no ensaio (c) da Figura 4.13, foi comprovada por ensaios qualitativos com íons cobre, os quais na presença de iodeto conduzem a geração de iodo em solução e iodeto de cobre (I), de coloração cinza (Figura 4.14), de acordo com a Equação 4.6.

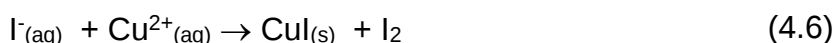


Figura 4.14 - Ensaio qualitativo para iodeto empregando solução de cobre II como reativo.



Fonte: Autora.

Os resultados sugerem a presença de dois mecanismos sequenciais durante o processo, um oxidativo, observado pela redução de carga orgânica, onde o iodeto é oxidado a iodo, seguido de um processo adsorptivo, promovido pelo iodo formado.

Com as amostras aferidas a 100 mL com água destilada, em um balão volumétrico, foram conduzidos novas análise em relação ao teor de carbono orgânico, permitindo assim estimar a contribuição de cada processo (oxidativo e adsorptivo) na remoção do corante azul de metileno da solução teste.

Os valores de COT obtidos para as soluções geradas pela solubilização do iodo produzido em cada reação oxidativa, mediante a adição de metabissulfito, corresponde ao azul de metileno removido por adsorção, permitindo assim quantificar a contribuição de cada processo através da Equação 4.7.

$$\text{COT removido por oxidação} = \text{COT amostra inicial} - \text{COT adsorvido no I}_2 \quad (4.7)$$

Os resultados de cada processo encontram-se apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com valores codificados e (reais) e resposta em termos % processo oxidativo e % de remoção por processo adsorptivo.

Ensaio	I ⁻ (mg)	H ₂ O ₂ (mg)	Remoção por oxidação		Remoção por adsorção	
			mg.L ⁻¹	%	mg.L ⁻¹	%
1	-1 (275)	-1 (20)	3,1	7,9	35,7	92,1
2	1 (825)	-1 (20)	5,7	15,0	32,5	85,0
3	-1 (275)	1 (100)	5,1	13,7	32,2	86,3
4	1 (825)	1 (100)	7,7	20,6	29,9	79,4
5	0 (550)	0 (60)	6,0	15,7	32,4	84,3
6	0 (550)	0 (60)	6,5	16,9	31,9	83,1
7	0 (550)	0 (60)	6,6	17,2	31,9	82,8

Fonte: Autora.

Os resultados apresentados na Tabela 4.6 indicam que o processo adsorptivo é predominante em relação ao oxidativo para todas as condições avaliadas. A contribuição do processo oxidativo ficou entre 7,9 e 20,6 % e do processo adsorptivo, entre 79,4 e 92,1%.

Dentre as condições avaliadas destacam-se os ensaios 1 e 4, conduzidos com as menores e maiores quantidades de peróxido e de iodeto, respectivamente, com o ensaio 1 apresentando a menor remoção por oxidação e a maior por adsorção e o ensaio 4 a maior remoção por oxidação e a menor por adsorção. Corrobora com esta tendência, principalmente no que se refere à adsorção, as massas de iodo recuperadas (Tabela 4.3), com o ensaio 1, com a menor remoção por adsorção apresentado a maior massa e o ensaio 4, com maior remoção por adsorção, apresentando a menor massa.

Para estudar os efeitos da quantidade do íon iodeto e do peróxido de hidrogênio nos processos de oxidação e adsorção, a matriz do planejamento (Tabela

4.6) foi submetida à análise estatística e na Tabela 4.7 estão apresentados os coeficientes de regressão das variáveis independentes para porcentagem de remoção por oxidação e por adsorção.

Tabela 4.7 - Coeficientes de regressão para % processo oxidativo e % de remoção por processo adsorptivo.

		Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t(2)	P
Oxidação (%)	Média	15,288	0,3055	50,04	0,0004
	(1) I ⁻ (mg) (L)	3,485	0,4042	8,62	0,0132
	(2) H ₂ O ₂ (mg) (L)	2,835	0,4042	7,02	0,0197
	1Lx2L	-0,055	0,4042	-0,14	0,9034
Adsorção (%)	Média	84,712	0,306	277,26	0,0000
	(1) I ⁻ (mg) (L)	-3,485	0,404	-8,62	0,0132
	(2) H ₂ O ₂ (mg) (L)	-2,835	0,404	-7,02	0,0197
	1Lx2L	0,055	0,404	0,14	0,9034

Fonte: Autora.

Os resultados da Tabela 4.7 mostram que as quantidades de H₂O₂ e I⁻ apresentaram efeito significativo positivo para a remoção por oxidação, já as mesmas variáveis apresentaram efeito significativo negativo para o processo de adsorção. A partir desses resultados, foram propostos os modelos empíricos de primeira ordem para a porcentagem de remoção por oxidação e porcentagem de remoção por adsorção, os quais estão apresentados nas Equações 4.8 e 4.9.

$$\% \text{ remoção por processo oxidativo} = 15,28 + 3,48.(I^-) + 2,83.(H_2O_2) \quad (4.8)$$

$$\% \text{ remoção por processo adsorptivo} = 84,76 - 3,48.(I^-) - 2,83.(H_2O_2) \quad (4.9)$$

Os resultados de análise de variância (Tabela 4.8) mostram que $F_{\text{calculado}}$ foi maior que o F_{tabelado} para as duas respostas avaliadas, com um nível de confiança de 95% e uma porcentagem de variação explicada de 92%, validando os modelos empíricos propostos.

Tabela 4.8 - Análise de variância para porcentagem de remoção do azul de metileno por oxidação e adsorção.

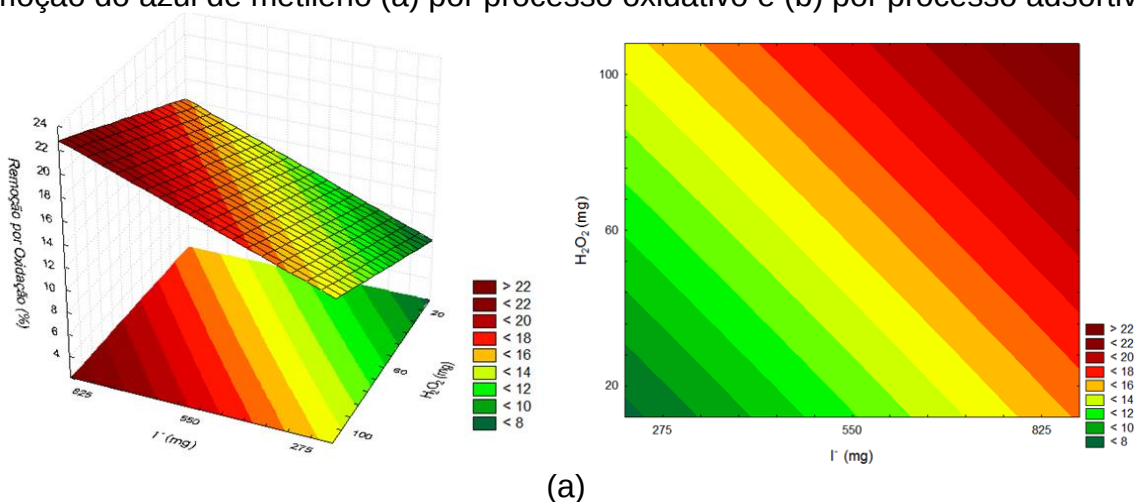
		Soma de quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	F _{tabelado}	R ²
Oxidação (%)	Regressão	80,75	2	40,38	15,34	6,94	0,92
	Resíduos	10,53	4	2,63			
	Falta de ajuste	9,22	2				
	Erro puro	1,30	2				
	Total	91,28	6				
Adsorção (%)	Regressão	80,75	2	40,38	15,34	6,94	0,92
	Resíduos	10,53	4	2,63			
	Falta de ajuste	9,22	2				
	Erro puro	1,31	2				
	Total	91,28	6				

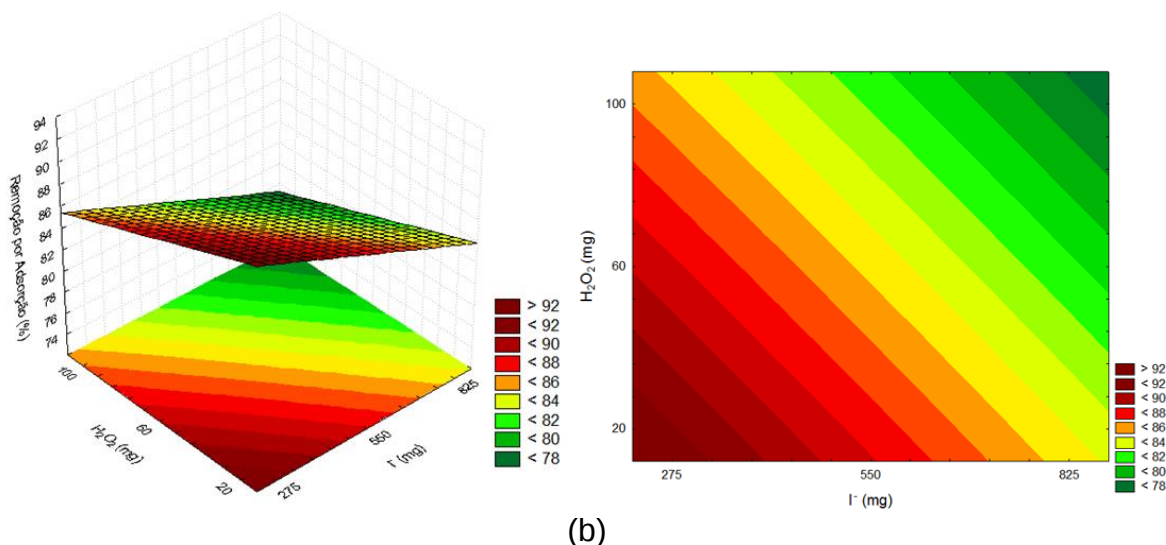
*Fator de significância (P<0,05)

Fonte: Autora.

A validação dos modelos empíricos permitiu a construção das superfícies de resposta e curvas de contorno apresentadas na Figura 4.15. A Figura 4.15 (a), apresenta a interação entre as quantidades de peróxido de hidrogênio e iodeto em relação à porcentagem de remoção mediante processo oxidativo, enquanto a Figura 4.15 (b) apresenta a interação destas variáveis para a porcentagem removida por adsorção.

Figura 4.15 - Superfície de resposta e curva de contorno para porcentagem de remoção do azul de metileno (a) por processo oxidativo e (b) por processo adsorptivo.





Fonte: Autora.

Por meio da análise das curvas de contorno e das superfícies de resposta, se observa que as variáveis apresentam tendências contrárias para as respostas acompanhadas, com o processo de oxidação sendo favorecido com as maiores quantidades de peróxido de hidrogênio e de iodeto, enquanto que o processo de adsorção tem os melhores resultados para as menores quantidades de peróxido de hidrogênio e iodeto.

Esta tendência observada para ambos os processos foi vinculada principalmente ao efeito dos íons iodeto, os quais interferem diretamente na solubilização do iodo molecular, gerado durante o processo oxidativo, mediante a produção do íon tri-iodeto, complexo com elevada solubilidade em água (SANTOS; AFONSO; 2013). O aumento da massa de iodeto ao favorecer a solubilização do iodo, minimiza sua precipitação, interferindo negativamente no processo adsorptivo, o qual para se manifestar necessita da presença de um adsorvente sólido.

4.4.5 Avaliação do efeito da concentração de I^- e H_2O_2 no processo de degradação oxidativa do corante amarelo tartrazina

A matriz do planejamento fatorial 2^2 para os ensaios realizados com o corante amarelo tartrazina (AT), juntamente com os resultados referentes à remoção de COT ($mg \cdot L^{-1}$ e %) está apresentada na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com valores codificados e (reais) e resposta em termos de remoção de COT para os ensaios com o corante amarelo tartrazina. Condição inicial: $[AT] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,5$.

Ensaio	I^- (mg)	H_2O_2 (mg)	Remoção de COT	
			mg.L^{-1}	%
1	-1 (166)	-1 (10)	3,28	11,39
2	1 (825)	-1 (10)	5,31	18,44
3	-1 (275)	1 (60)	4,71	16,35
4	1 (825)	1 (60)	5,47	18,99
5	0 (332)	0 (35)	4,13	14,34
6	0 (332)	0 (35)	5,39	18,72
7	0 (332)	0 (35)	5,17	17,95

Fonte: Autora.

Os resultados foram analisados estatisticamente e a Tabela 4.10 apresenta os coeficientes de regressão das variáveis independentes para a resposta de remoção de COT (mg.L^{-1}).

Tabela 4.10 - Coeficientes de regressão para remoção de COT (mg.L^{-1}).

	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t(2)	P
Média	4,780	0,254	18,791	0,0028
(1) I^- (mg) (L)	0,698	0,337	2,073	0,1739
(2) H_2O_2 (mg) (L)	0,398	0,337	1,181	0,3589
1Lx2L	-0,318	0,337	-0,944	0,4450

Fonte: Autora.

De acordo com os resultados nenhuma das variáveis foi significativa ($p < 0,05$), não permitindo a construção do modelo e das superfícies de resposta.

Ressalta-se que nestes ensaios de degradação do corante AT, com características aniônicas, não houve formação do I_2 sólido, indicando não haver contribuição do processo adsorptivo. Sendo assim, a quantidade de COT removida está vinculada somente a ação do processo oxidativo.

Em termos de porcentagem de remoção de COT, com valores entre 11,3 e 18,9%, observa-se uma similaridade entre as porcentagens de remoção por oxidação do processo com azul de metileno, sugerindo ser o efeito do mecanismo oxidativo similar para ambos os corantes.

As tendências observadas para ambos os corantes em relação à formação ou não de precipitado, sugerem que a característica química das moléculas orgânicas

influenciam o mecanismo de remoção, podendo favorecer a remoção, mediante a presença de processos adsorptivos, para moléculas com características catiônicas.

Oancea e Meltzer (2013) apresentaram resultados semelhantes em ensaios com amarelo tartrazina, nos quais encontraram uma redução de 17% na concentração de tartrazina em processo Fenton tradicional ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Estes autores afirmaram que apenas o processo Fenton não foi capaz de degradar completamente o corante, sugerindo que o corante é degradado em pequenas moléculas, como aldeídos e ácidos orgânicos, que contribuem no teor de COT, uma vez que não foram mineralizados. O destaque deste estudo foi a aplicação de foto – Fenton que apresentou uma remoção de até 80% do COT, sendo portanto uma sugestão para melhoria dos resultados.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados dos ensaios realizados evidenciaram que o iodeto atua promovendo um mecanismo radicalar de decomposição do H_2O_2 , o qual é dependente do pH do meio reacional, uma vez que a geração do radical hidroxila ocorre apenas em pH 2,5 e 3,0.

Os ensaios experimentais de degradação oxidativa comprovaram que o caráter aniônico ou catiônico de uma molécula orgânica, interfere no mecanismo de remoção. Na reação empregando o azul de metileno (corante catiônico) uma pequena parcela de COT foi removida por processo de oxidação (7,9 a 20,6 %) e o restante ocorreu por processo de adsorção (79,4 e 92,1%) na superfície do iodo.

A adsorção do corante no iodo molecular impossibilitou o reuso em novas bateladas reacionais, pois primeiro é necessário a redução do iodo à iodeto e nesta etapa ocorre a dessorção do azul de metileno adsorvido no iodo, impedindo o reuso da solução.

Nas reações empregando o corante amarelo tartrazina (aniônico) não houve formação do iodo sólido, indicando a inexistência de processo adsorptivo, ou seja, predominou o mecanismo de oxidação, apresentando uma remoção de 11,3 a 18,9%, a qual foi similar aos resultados encontrados para remoção por oxidação para azul de metileno.

As tendências observadas para ambos os corantes em relação à formação ou não de precipitado, sugerem que a característica química das moléculas orgânicas influencia o mecanismo de remoção, podendo favorecer a remoção, mediante a presença de processos adsorptivos, para moléculas com características catiônicas.

4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRAY, W.; LIEBHAFSKY, H. Reactions involving hydrogen peroxide, iodine and iodate ion. I. Introduction. **Journal American Chemical Society**, v.53, n. 1, p.38-44, 1931.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 2014.
- ERTUGAY, N; ACAR, F.A. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p 1158–1163, 2017.
- KHALED, E.; EL-RIESB, M. A.; ZIDANEC, F. I.; IBRAHIMB, S. A.; ABD-ELMONEMB, M. S. Kinetic catalytic determination of trace levels of iodide based on the oxidation of basic dyes with hydrogen peroxide monitored potentiometrically using simple PVC.electrodes. **Talanta**, v. 83, p. 1538–1543, 2011.
- LEE, H. J.; LEE, H. S.; LEE, C.H. Degradation of diclofenac and carbamazepine by the copper(II)–catalyzed dark and photo-assisted Fenton-like systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 258-264, 2014.
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.
- MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes - A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665-688, 2017.
- MORETTO, D. **Avaliação da remoção de pigmentação de calda de indústria de balas utilizando peróxido de hidrogênio promovido com íon hidroxila**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2011.

OANCEA, P.; MELTZER, V. Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous médium. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 990–994, 2013.

OLIVEIRA, L.C.A.; RAMALHO, T.C.; SOUZA, E.F.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L.; PEREIRA, M.C.; FABRIS, J.D. Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, p. 169–176, 2008.

OLIVEIRA, L.C.A.; SILVA, A.C.; OLIVEIRA, D.Q.L.; ANASTACIO, A.L.; RAMALHO, T.C.; LOPES, J.H.; CARVALHO, H.W.P.; RODRIGUEZ TORRES, C.E. Nb-containing Hematites $\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$: The role of Nb^{5+} on the reactivity in presence of the H_2O_2 or ultraviolet light. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, p. 79–84, 2009.

SANTOS, V. M.; AFONSO, J. C. Iodo. **Quím. Nova Esc.** v. 35, n. 4, p. 297-298, 2013.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 762-787, 2016.

ZHENG, J.; GAO, Z.; HE, H.; YANG, S.; SUN, C. Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process. **Chemosphere**, v. 150, p. 40-48, 2016.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES

A avaliação de novos precursores catalíticos para decomposição do peróxido de hidrogênio evidenciou a potencialidade do iodeto como catalisador do mecanismo radicalar de decomposição do H_2O_2 . Ou seja, foram comprovados experimentalmente os dados teóricos que reportam a atuação do iodeto como agente redutor do H_2O_2 , conduzindo a um processo redox espontâneo, produzindo uma pilha galvânica (ΔE° positivo). Os outros halogênios avaliados não apresentaram potencial de aplicação, o cloreto apresentou uma cinética muito lenta e o brometo não apresentou atividade catalítica frente ao peróxido de hidrogênio.

A geração de radical hidroxila empregando iodeto como catalisador é dependente do pH ocorrendo em $\text{pH} < 3,0$ e nos processos de degradação oxidativa é necessário observar o caráter catiônico ou aniônico da molécula que será submetida a este tratamento. Pois, o emprego do iodeto apresenta limitações para moléculas catiônicas, uma vez que foi comprovada a ocorrência de processo adsorptivo e não apenas oxidativo. A etapa de adsorção ocorre apenas em moléculas catiônicas, pois estas são atraídas eletrostaticamente para a superfície do iodo, o qual apresenta alta densidade eletrônica (característica negativa). Nas moléculas com caráter aniônico predomina apenas o mecanismo de remoção por oxidação.

Enfim, a reação proposta se constitui um processo oxidativo avançado com potencial de aplicação para o tratamento oxidativo de efluentes.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicação do processo oxidativo em tratamento do efluente real;
- Ensaios de degradação oxidativa combinando o iodeto como precursor catalítico do peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Espectros de absorvância na região visível do espectro eletromagnético para os compostos azul de metileno, amarelo tartrazina e iodo.

