



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**MARIA RITA CHAVES NOGUEIRA**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS ATRAVÉS DE  
ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO CATALÍTICA UTILIZANDO  
CATALISADORES MISTOS DE FERRO E MANGANÊS**

**Florianópolis/SC  
2010**



**MARIA RITA CHAVES NOGUEIRA**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS ATRAVÉS DE  
ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO CATALÍTICA UTILIZANDO  
CATALISADORES MISTOS DE FERRO E MANGANÊS**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina F. P. Muniz Moreira

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Humberto Jorge José

**Florianópolis / SC  
2010**

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da  
Universidade Federal de Santa Catarina

N778t Nogueira, Maria Rita Chaves

Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando catalisadores mistos de ferro e manganês [dissertação] / Maria Rita Chaves Nogueira ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira. - Florianópolis, SC, 2010.

83 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia química. 2. Efluentes líquidos. 3. Oxidação catalítica. 4. Compostos orgânicos. I. Moreira, Regina de Fatima Peralta Muniz. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU 66.0

**MARIA RITA CHAVES NOGUEIRA**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS ATRAVÉS DE  
ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO CATALÍTICA UTILIZANDO  
CATALISADORES MISTOS DE FERRO E MANGANÊS**

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Regina F. P. Muniz Moreira  
Orientadora

---

Prof. Dr. Humberto Jorge José  
Co-Orientador



*“Ninguém é tão grande que não possa  
aprender, nem tão pequeno que  
não possa ensinar.”  
Voltaire*





## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por toda força nos momentos difíceis e pelas conquistas.

Agradeço minha família, meus pais Arlindo e Rita, meu irmão Diego e meu namorado Marcos, pelo apoio incondicional e por estarem sempre ao meu lado. A vocês todo o meu amor.

Agradeço especialmente a minha orientadora, Prof<sup>ª</sup>. Regina F. P. M. Moreira, minha mãe em Florianópolis, por todo o suporte, paciência, carinho, incentivo e, sobretudo, por entender e respeitar minhas limitações.

Agradeço ao Prof. Humberto Jorge José, pela co-orientação, apoio, sugestões e boas conversas.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química que de alguma forma colaboraram com minha formação.

A Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos colegas do LEMA agradeço pelo companheirismo durante os anos de realização do trabalho, e em especial a todos aqueles que colaboraram para o desenvolvimento do mesmo.

Aos ICs Leonardo e Beatriz, por toda a colaboração e esforço.

Um agradecimento muito carinhoso as minhas grandes companheiras Astrid, Aziza, Rúbia, Sílvia e Thirzá, pela mão amiga, conselhos e amizade.

A todos que me incentivaram e acreditaram no meu potencial.



## NOMENCLATURA

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção  
BC – Bandas de Condução  
BV – Bandas de Valência  
 $C_0$  – Concentração inicial na fase líquida  
 $C_A$  – Concentração de espécie molecular participante da reação heterogênea  
 $C_e$  - Concentração do soluto no equilíbrio  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
EDAX – Energia dispersiva de raios-X  
EDS – Espectroscopia de energia dispersiva  
ES – Efluente Sintético  
FeMn600°C – Catalisador de Fe e Mn calcinado a 600°C  
FeMn700°C – Catalisador de Fe e Mn calcinado a 700°C  
FeMn800°C – Catalisador de Fe e Mn calcinado a 800°C  
K – Constante de equilíbrio para equação de Langmuir  
 $k_{obs}$  – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem de decomposição de peróxido de hidrogênio  
LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente  
NDIR - Nondispersive Infrared Sensor  
•OH – Radical hidroxil  
•O<sub>2</sub>H – Radical hidroperoxil  
pH – Potencial hidrogeniônico  
 $pH_{pcz}$  – Ponto de carga zero  
POA's – Processos Oxidativos Avançados  
q – Quantidade de corante adsorvida  
 $q_m$  – Capacidade de adsorção da monocamada  
S - Substrato  
S\* - Substrato oxidado  
SEM – Scanning Electron Microscope  
STD – Sólidos Totais Dissolvidos  
t - tempo  
TOC – Concentração de carbono orgânico total  
TN – concentração de nitrogênio total  
UV – Ultravioleta  
V – Volume  
W – Massa total de adsorvente  
XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy  
 $\alpha, \beta, \gamma$  - Ordem de reação

$\Delta H$  – Entalpia de adsorção

$\delta$  - Espessura da camada limite

$\varepsilon$  - Porosidade do leito

$\lambda$ - Comprimento de onda

## RESUMO

A presença de compostos não biodegradáveis em efluentes líquidos é um dos principais problemas nas estações de tratamento de efluentes. Soluções ao tratamento biológico convencional por lodos ativados têm sido investigadas. As principais alternativas são os processos oxidativos avançados (POA's). A maior parte destes POA's requer condições de pH ácido ou elevado consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para decompor compostos orgânicos. Neste trabalho foi realizado um estudo cinético da adsorção, oxidação e peroxidação catalítica do corante azo vermelho Procion H-E7B utilizando catalisadores de ferro e manganês sintetizados em laboratório, calcinados a temperatura de 600, 700 e 800°C. A cinética de degradação da molécula de corante foi acompanhada em reator descontínuo, com agitação constante, a 25°C e pH 6.0. Este valor corresponde ao ponto de carga zero do sólido. Resultados prévios indicaram que em pH 6.0 a capacidade de adsorção da monocamada é baixa, com valor igual a 5,43 mg.g<sup>-1</sup>. Em seguida, peróxido de hidrogênio era adicionado ao meio reacional em concentração inicial previamente determinada. Em intervalos regulares de tempo, era determinada a degradação da molécula de corante e também medida a concentração de carbono orgânico total. A atividade catalítica do sólido para decompor peróxido foi medida em equipamento volumétrico (Shaheen W.M e Selim M.M, 1998), utilizando-se diferentes dosagens de catalisador. Os resultados mostraram que os catalisadores decompõem rapidamente o peróxido de hidrogênio obedecendo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de peróxido de hidrogênio e em relação à dosagem de catalisador. A constante cinética da reação global dos catalisadores obedeceu ao modelo de segunda ordem. FeMn600°C demonstrou constante cinética igual a  $3,31 \times 10^{-6}$  L.mg<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, ligeiramente superior aos catalisadores FeMn700°C e FeMn800°C com constantes cinéticas iguais a  $2,98 \times 10^{-6}$  e  $2,8 \times 10^{-6}$  L.mg<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, respectivamente. Os resultados indicam que o uso deste catalisador possibilita a decomposição catalítica do corante vermelho Procion H-E7B em condições de pH neutro, com baixo consumo de peróxido de hidrogênio, indicando-se uma alternativa de tratamento aos demais POA's.

**Palavra-chave:** Efluentes líquidos. Oxidação catalítica. Compostos orgânicos.



## ABSTRACT

The presence of non-biodegradable compounds in wastewater is one of the major problems in effluent treatment plants. Solutions to conventional biological treatment by activated sludge has been investigated. The main alternatives are the advanced oxidation processes (AOP's). Most of these AOP's requires conditions of acid pH or high consumption of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to decompose organic compounds. In this work was performed a kinetic study of adsorption, catalytic oxidation and peroxidation of azo dye Procion Red H-E7B using iron and manganese catalysts synthesized in laboratory, annealed at a temperature of 600, 700 and 800 °C. The degradation kinetics of the dye molecule was followed in batch reactor with constant stirring at 25 °C and pH 6.0. This value corresponds to the point of zero charge of the solid. Previous results indicated that at pH 6.0 the adsorption capacity of the monolayer is low, with value equal to 5.43 mg.g<sup>-1</sup>. Then, hydrogen peroxide was added to reaction medium at a predetermined initial concentration. At regular intervals of time, was determined the degradation of the dye molecule and also measured the concentration of total organic carbon. The catalytic activity of the solid to decompose hydrogen peroxide was measured in volumetric equipment (WM Shaheen and MM Selim, 1998), using different dosages of catalyst. The results showed that the catalysts decompose hydrogen peroxide quickly, obeying the kinetic model of pseudo-first order in relation to the concentration of hydrogen peroxide and in relation of catalyst dosage. The kinetic constant of the global reaction of the catalyst, followed to the second order model. FeMn600 °C revealed kinetic constant equal to  $3.31 \times 10^{-6}$  L.mg<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, slightly higher than the catalysts FeMn700 °C and FeMn800 °C with kinetics constants equal to  $2.98 \times 10^{-6}$  and  $2.8 \times 10^{-6}$  L.mg<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, respectively. The results indicate that the use of this catalyst allows the catalytic decomposition of the dye Procion Red H-E7B under conditions of neutral pH, with low consumption of hydrogen peroxide, giving it an alternative treatment to other AOP's.

**Keywords:** Wastewater. Catalytic oxidation. Organic compounds.





## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3. 1** – Estruturas ressonantes da molécula de ozônio (Silva, 2006)..... 26
- Figura 3. 2** - Mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor (Teixeira et al., 2004)..... 35
- Figura 4. 1** - Estrutura molecular do corante vermelho Procion H-E7B ..... 44
- Figura 4. 2** - Aparato para determinação da cinética de decomposição de peróxido de hidrogênio (Shaheen et al., 1998). ..... 49
- Figura 5. 1** – Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores utilizados neste trabalho: (a) FeMn600°C, (b) FeMn700°C, (c) FeMn800°C). ..... 50
- Figura 5. 2** - Espectro de difração de raios – X do catalisador calcinado a 600°C (FeMn600°C) ..... 51
- Figura 5. 3** - Espectro de difração de raios – X do catalisador calcinado a 700°C (FeMn700°C) ..... 51
- Figura 5. 4** - Espectro de difração de raios – X do catalisador calcinado a 800°C (FeMn800°C) ..... 52
- Figura 5. 5** – Espectros XPS dos diferentes catalisadores na região do Fe<sub>2p</sub> (Fe<sub>2p3/2</sub> e Fe<sub>2p1/2</sub>) ..... 56
- Figura 5. 6** – Espectros XPS dos diferentes catalisadores na região do Mn<sub>2p</sub> (Mn<sub>2p3/2</sub> e Mn<sub>2p1/2</sub>) ..... 56
- Figura 5. 7** – Espectros XPS dos diferentes catalisadores na região do O<sub>1s</sub> ..... 57
- Figura 5. 8** – Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante vermelho Procion H-E7B sobre o catalisador FeMn600°C. Condições experimentais: [FeMn600°C] = 1 a 5 g.L<sup>-1</sup>; temperatura = 25°C; [pH] = 6. .... 58
- Figura 5. 9** - Cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio utilizando diferentes dosagens de FeMn600°C. Condições experimentais: [FeMn600°C]= ◆ 0,2 g.L<sup>-1</sup>; ■ 1 g.L<sup>-1</sup>; ▲ 2 g.L<sup>-1</sup>; + 3 g.L<sup>-1</sup>; ● 4 g.L<sup>-1</sup>; [pH]=6 (a) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=700 mg.L<sup>-1</sup>; (b) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 350 mg.L<sup>-1</sup>; (c) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 175 mg.L<sup>-1</sup>. ..... 59
- Figura 5. 10** - Cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio utilizando diferentes dosagens de FeMn700°C. Condições experimentais: [FeMn700°C]= ◆ 0,2 g.L<sup>-1</sup>; ■ 1 g.L<sup>-1</sup>; ▲

2 g.L<sup>-1</sup>; + 3 g.L<sup>-1</sup>; ● 4 g.L<sup>-1</sup>; [pH]=6 (a) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=700 mg.L<sup>-1</sup>; (b) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 350 mg.L<sup>-1</sup>; (c) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 175 mg.L<sup>-1</sup> ..... 60

**Figura 5. 11** - Cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio utilizando diferentes dosagens de FeMn800°C. Condições experimentais: [FeMn800°C]= ◆ 0,2 g.L<sup>-1</sup>; ■ 1 g.L<sup>-1</sup>; ▲ 2 g.L<sup>-1</sup>; + 3 g.L<sup>-1</sup>; ● 4 g.L<sup>-1</sup>; [pH]=6 (a) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=700 mg.L<sup>-1</sup>; (b) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 350 mg.L<sup>-1</sup>; (c) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 175 mg.L<sup>-1</sup> ..... 61

**Figura 5. 12** – Representação da constante de velocidade de decomposição de peróxido de hidrogênio de pseudo-primeira ordem (k<sub>obs</sub>) em função da dosagem de catalisador de (a) FeMn600°C; (b) FeMn700°C; (c) FeMn800°C. Condições experimentais: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= ■ 700 mg.L<sup>-1</sup>; ◆ 350 mg.L<sup>-1</sup> e ▲ 175 mg.L<sup>-1</sup>; [catalisador] =0,2; 1; 2; 3 e 4 g.L<sup>-1</sup>; [pH]=6. .... 63

**Figura 5. 13** - Cinética de degradação da molécula de corante Vermelho Procion H-E7B a partir de oxidação por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na ausência de catalisador ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> =5000 mg.L<sup>-1</sup>; [corante] =20 mg.L<sup>-1</sup>; pH=3.0)(Machado, 2007)..... 65

**Figura 5. 14** - Cinética de degradação da molécula de corante Vermelho Procion H-E7B na presença dos catalisadores ◆FeMn 600°C, ■FeMn 700°C e ▲FeMn 800°C. Condições experimentais: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> =68,39 mg.L<sup>-1</sup>; [catalisador] =4g.L<sup>-1</sup>; [corante]=10 mg.L<sup>-1</sup>; pH=6.0. .... 66

**Figura 5. 15** - Cinética de degradação da molécula de corante Vermelho Procion H-E7B na presença do catalisador FeMn600°C. Condições experimentais: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> =68,39 mg.L<sup>-1</sup>; [catalisador] =2; 3 e 4 g.L<sup>-1</sup>; [corante] =80 mg.L<sup>-1</sup>; pH=6.0. .... 70

**Figura 5. 16** - Cinética de degradação da molécula de corante Vermelho Procion H-E7B na presença do catalisador FeMn600°C. Condições experimentais: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> =68,39 mg.L<sup>-1</sup>; [catalisador] = 4 g.L<sup>-1</sup>; [corante] =10 a 80 mg.L<sup>-1</sup>; pH=6.0. .... 70

**Figura 5. 17** – Esquema das etapas de reação superficial de decomposição do corante ..... 71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3. 1</b> - Formas dos óxidos de ferro .....	38
<b>Tabela 5. 1</b> – Composição das fases cristalinas dos catalisadores utilizados neste trabalho.....	53
<b>Tabela 5. 2</b> - Parâmetros de caracterização textural dos catalisadores de ferro e manganês nas temperaturas de calcinação de 600°C a 700°C e dos catalisadores de ferro e catalisadores de manganês na temperatura de calcinação de 600°C.....	54
<b>Tabela 5. 3</b> - Relação molar superficial Fe/Mn dos diferentes catalisadores a partir dos espectros XPS.....	55
<b>Tabela 5. 4</b> - Constante de velocidade de segunda ordem da reação global de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio utilizando diferentes catalisadores, em pH próximo da neutralidade.....	62
<b>Tabela 5. 4</b> - Constante de velocidade de segunda ordem da reação global de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio utilizando diferentes catalisadores, em pH próximo da neutralidade.....	64
<b>Tabela 5. 5</b> - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{obs}$ ) de decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando diferentes catalisadores. ....	65
<b>Tabela 5. 6</b> - Concentração de carbono orgânico total após diferentes condições de tratamento, utilizando diferentes catalisadores. Condições experimentais: $[H_2O_2]_0 = 68,39 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{catalisador}] = 4 \text{ g.L}^{-1}$ ; $[\text{corante}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 6.0$ .....	67
<b>Tabela 5. 7</b> - Cinética de degradação da molécula de corante da solução aquosa de corante vermelho Procion H-E7B utilizando o catalisador FeMn600°C, concentração inicial de peróxido de hidrogênio $68,36 \text{ mg.L}^{-1}$ e pH 6. ....	69



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>24</b>
3.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS .....	24
3.2 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO .....	26
3.2.1 Ozonização .....	26
3.2.2. <i>Peróxido de Hidrogênio</i> .....	28
3.2.3 Radiação Ultravioleta (UV) .....	30
3.2.4 Processos Oxidativos Avançados (POA's) .....	31
3.2.4.1 Processos Fenton e foto-Fenton .....	31
3.2.4.2 Processo de Fotoperoxidação (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) .....	33
3.2.4.3 Fotocatálise Heterogênea .....	34
3.2.4.4 Oxidação catalítica e Peroxidação catalítica .....	35
3.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE FERRO E MANGANÊS .....	37
3.4 ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA ..	41
3.4.1 Termodinâmica da adsorção .....	41
3.4.2 Cinética das reações heterogêneas .....	42
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
4.1 MATERIAIS .....	44
4.1.1 Efluente Sintético .....	44
4.1.2 Catalisadores e reagentes .....	44
4.2 MÉTODOS .....	45
4.2.1 Caracterização dos catalisadores .....	45
4.2.1.1 Difratometria de Raios-X .....	45
4.2.1.2 Ponto de carga zero .....	45
4.2.1.3 Área BET .....	46
4.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e caracterização química .....	46
4.2.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X .....	46
4.2.2 Métodos Experimentais .....	47
4.2.2.1 Cinética de adsorção .....	47
4.2.2.2 Cinética de oxidação catalítica de degradação do ES .....	47
4.2.2.3 Cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio .....	48

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>50</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR .....	50
5.2 ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO PROCION H-E7B SOBRE OS COMPÓSITOS FEMN .....	57
5.4 DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	58
5.5 EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA ATIVIDADE CATALÍTICA - CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE CORANTE DO ES .....	65
5.4.1 Efeito da dosagem do catalisador na cinética de degradação da molécula de corante do ES .....	68
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>72</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>74</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>75</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Os efluentes líquidos gerados nos diversos segmentos industriais contêm inúmeros compostos orgânicos, dentre eles substâncias químicas altamente perigosas, prejudiciais ao meio ambiente.

Uma parcela importante dos poluentes orgânicos responsáveis pelo processo de contaminação ambiental é originada da indústria têxtil, cujas técnicas de produção utilizadas implicam em grande consumo de água e geração de águas residuais. As características destas águas residuais podem resumir-se como: i) intensa coloração causada por grandes quantidades de corantes; ii) alta temperatura, requerida pela maioria dos processos têxteis; iii) presença de vários tipos de contaminantes orgânicos; iv) altos valores de DQO, devido a compostos orgânicos refratários, como os corantes e outros compostos sintéticos de alto peso molecular (auxiliares têxteis); v) altas concentrações de compostos sulfurosos, halogenados, metais pesados e fosfatos (Rott, 1999).

O tratamento dessas águas residuais, antes de serem descarregadas ao meio ambiente, ou reutilizadas, requer uma degradação total de moléculas de corante e eliminação dos compostos orgânicos e inorgânicos. A eliminação completa da cor das águas residuais, de forma economicamente viável, tem sido relatada como um dos principais desafios. Isto se dá, principalmente, devido a mistura complexa de corantes, já que a simples operação de tingimento pode requerer um determinado número de corantes distintos. Outras razões são que os métodos de floculação não os eliminam completamente e, ainda mais, a maioria não é biodegradável nas condições aeróbicas, que predominam nas plantas biológicas de tratamento (O'Neill, 1999).

A baixa eficiência dos métodos convencionais de tratamento desses efluentes torna necessário o desenvolvimento de sistemas mais efetivos. Dentre estes, os processos catalíticos heterogêneos têm sido propostos na literatura, utilizando catalisadores de oxidação ativos e estáveis.

Ainda que a literatura tenha mostrado que os processos catalíticos heterogêneos sejam eficientes para a oxidação de corantes têxteis, aspectos cruciais devem ser resolvidos em relação à estabilidade dos catalisadores heterogêneos, dentre eles a lixiviação da fase ativa e a perda da área superficial suporte. A maior parte dos estudos reportados na literatura têm mostrado que a atividade catalítica de óxidos de ferro (goetita, magnetita, hematita) na peroxidação de compostos orgânicos é

maior sob condições de pH ácido. Entretanto, nessas condições ocorre também a dissolução da fase metálica, liberando íons ferro para a fase aquosa e grande parte da atividade catalítica é devida à ocorrência em paralelo da reação Fenton. Ainda que a atividade catalítica seja elevada, a lixiviação da fase ativa para a solução aquosa conduz à perda do catalisador ativo e necessidade de reposição constante deste insumo durante o tratamento.

Misturas de óxidos metálicos de cobre, zinco, cobalto, manganês e ferro exibem boa atividade catalítica na oxidação de compostos orgânicos, mas a lixiviação é ainda um problema a ser contornado. Alguns autores têm demonstrado que a dissolução da fase ativa pode ser controlada pela escolha da fase metálica, ou óxido de metal e pelo controle de pH durante a oxidação catalítica (Mantzavinos et al., 1996; Fortunity et al., 1998; Pintar et al., 2003).

O trabalho justifica-se, pela busca de compósitos capazes de tratar efetivamente efluentes de difícil degradação, com alta eficiência catalítica e elevada estabilidade, sob condições brandas de pH de reação.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a atividade catalítica de compósitos de ferro e manganês na degradação da molécula de corante de uma solução aquosa contendo o corante azo reativo vermelho Procion H-E7B.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar compósitos de ferro e manganês;
- Caracterizar os compósitos sintetizados: área superficial específica, determinação do ponto de carga zero, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e caracterização química;
- Avaliar a capacidade adsortiva dos catalisadores, utilizando o corante vermelho Procion H-E7B como composto modelo;
- Estudar a cinética de decomposição de peróxido de hidrogênio, utilizando os compósitos de ferro e manganês;
- Estudar a cinética de degradação do corante vermelho Procion H-E7B, utilizando como catalisadores os compósitos de ferro e manganês;
  - Determinar o efeito da concentração do catalisador na degradação da molécula de corante;
  - Determinar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na cinética de degradação da molécula de corante;
  - Determinar o efeito da concentração do corante na cinética de degradação da molécula de corante.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

As indústrias têxteis consomem grandes quantidades de água e produtos químicos, em especial nos processos de tingimento e acabamento. Os reagentes químicos usados pelas indústrias têxteis incluem desde compostos inorgânicos, até compostos poliméricos. Muitos produtos químicos são usados somente no processo de tingimento de tecidos, entre eles várias classes de corantes, surfactantes, detergentes, ácidos, álcalis, sais, solventes e outros auxiliares (Mishra et al., 1993).

De acordo com Trotman (1975), os corantes têxteis são classificados nas seguintes categorias:

- Corantes básicos: também conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água. Os corantes básicos dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina;
- Corantes ácidos: são também chamados de corantes aniônicos. Muitos dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico. Quimicamente os corantes ácidos são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas;
- Corantes diretos: também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A maioria é de azo-compostos, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo uma clara delimitação entre as duas classes;
- Mordentes: no grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente inorgânico mais comumente utilizado é o cromo, na forma de óxido e o mordente orgânico é o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, protéicas e poliamida;
- Corantes ao enxofre: uma característica principal desta classe é presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas solúveis em solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de

- sódio que atua como agente redutor;
- Corantes de cuba: são corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por ação de um meio alcalino (NaOH) e agente redutor, como o hidrossulfito de sódio;
  - Corantes azóicos: são obtidos no interior das fibras, no momento da reação de tingimento, a partir da aplicação de dois componentes, um de cada vez: naftol e uma base. Esses corantes podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscosa e poliamida;
  - Corantes dispersos: são denominados corantes não-iônicos. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos insolúveis em água. São aplicados em fibras sintéticas, como poliéster, nylon, diacetato de celulose e fibras acrílicas;
  - Corantes reativos: são compostos que contém um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas.

O Estado de Santa Catarina possui mais de 5000 empresas têxteis e de vestuário, sendo responsável por 10% do faturamento nacional no setor e por 30% do total de produtos exportados por toda a cadeia têxtil brasileira. Só o segmento de cama, mesa e banho e de malharia responde ainda por 80% da produção nacional do setor. Pelo seu porte e diversidade, essa atividade chama atenção com relação ao grande volume de efluente gerado (ABIT, 2010).

Corantes azo são considerados a classe mais comum de corantes têxteis. Estima-se que 10.000 destes corantes são utilizados no processamento de indústrias têxteis. Cerca de 10-20% dos corantes são perdidos em efluentes industriais sem tratamento, sendo que a maioria destes corantes azo e seus intermediários são tóxicos para a vida aquática e são carcinogênicos e mutagênicos para humanos. Por estas razões métodos eficientes de tratamentos para esses poluentes têm sido expansivamente desenvolvidos (Huang et al., 2008; Huang et al., 2009).

Os processos de oxidação avançada (POA's) têm emergido como uma importante classe de tecnologia para a oxidação e destruição, em águas e efluentes, de uma vasta faixa de poluentes orgânicos persistentes, como por exemplo, os corantes azo.

Mais recentemente, os processos oxidativos avançados envolvendo os catalisadores sólidos de óxidos de ferro têm se

demonstrado eficientes para a degradação de corantes azo (Huang et al., 2009). Óxidos de manganês também exibem considerável atividade catalítica em reações de oxido-redução (Que Ge, 2004), mostrando atividade na peroxidação de corantes (Gemeay et al., 2007).

## 3.2 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO

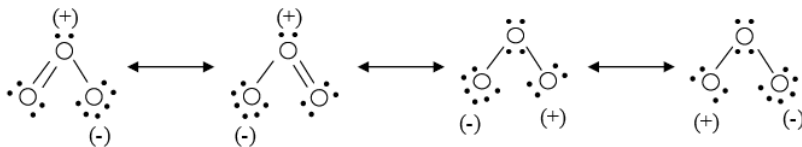
As tecnologias de oxidação podem ser classificadas como processos de oxidação química (utilização direta de ozônio, ou peróxido de hidrogênio) e, processos de oxidação avançada – POA's (processos Fenton, foto-Fenton e foto-peroxidação) (Gogate et al., 2004a).

Os processos oxidativos avançados têm um elevado potencial para degradar, seja parcialmente ou totalmente, compostos persistentes que não são degradados em sistemas biológicos de tratamento.

### 3.2.1 Ozonização

O ozônio é uma forma molecular do oxigênio, pouco estável. É um gás incolor parcialmente solúvel na água e facilmente detectável em concentrações muito baixas (0,01 a 0,05mg.L<sup>-1</sup>).

A configuração triangular da molécula de ozônio forma um ângulo de ligação de 116°49' entre os três átomos de oxigênio. A estrutura da molécula pode ser considerada como híbrida de ressonância de quatro formas mesômeras, como apresentado na Figura 3.1.



**Figura 3. 1** – Estruturas ressonantes da molécula de ozônio (Silva, 2006).

Devido à instabilidade do ozônio (aproximadamente 3s na fase gasosa), o que impede sua armazenagem, torna-se necessária sua geração *in situ*. Ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: exposição do O<sub>2</sub> à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica. Dentre os diferentes processos de produção apresentados, o que utiliza descarga elétrica (também conhecido por

efeito corona) é o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais, principalmente pelo fato de se obter maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio. Os recentes avanços nos sistemas de geração de ozônio têm diminuído a energia requerida para sua produção, resultando numa considerável redução nos custos envolvidos para sua aplicação, o que vem tornando a utilização deste processo bastante atrativa (Almeida et al., 2004).

De acordo com Bollyky et al., (1989), a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular (reação direta) ou radical hidroxil (reação indireta), embora na prática haja contribuição dos dois mecanismos. Sob condições de pH ácido ou neutro, o ozônio molecular dissolvido reage com materiais orgânicos. Em condições de pH alcalino, o ozônio decompõe-se e origina inicialmente radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ), os quais reagem rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos. Os radicais hidroxil são conhecidos por serem mais reativos e menos seletivos em suas reações que o ozônio molecular. Cada uma das espécies oxidantes assume diferentes graus de importância, em função da aplicação específica do ozônio. Enquanto processos de desinfecção ocorrem predominantemente via ozônio molecular, processos de oxidação podem ocorrer tanto por meio do ozônio molecular como do radical hidroxil (Almeida et al., 2004). A cinética de decomposição do ozônio é geralmente simplificada como uma reação de primeira ordem com relação à concentração de ozônio (López-López et al., 2007).

A ozonização pode ser empregada para os seguintes fins: desinfecção bactericida e inativação viral; remoção de substâncias orgânicas, tais como materiais húmicos, pesticidas, detergentes e fenóis; remoção de precursores de trihalometanos; auxiliar de coagulação; remoção de cor, sabor e odor da água; oxidação de ferro e manganês solúveis; quebra de ligações organometálicas, permitindo que metais, como por exemplo, Fe(III) e o Mn (IV) reajam como coagulantes dos compostos orgânicos remanescentes, levando a uma melhor precipitação; destruição de algas; oxidação de cianeto para cianato e eventualmente, para dióxido de carbono e água e outros compostos (Collins et al., 1989).

Em escala mundial, o número de estações de tratamento de água que utilizam a ozonização é cada vez maior, não só para a realização da desinfecção primária, como também para a realização de uma ou mais atividades de oxidação (Melo-Filho, 2006).

A transferência do ozônio para a água, segundo Gould et al., (1989), é usualmente baseada em processos heterogêneos que envolvem

transferência de massa do ozônio por meio de bolhas, através da interface gás/líquido.

Quando o ozônio está dissolvido na água, os seguintes mecanismos de reação podem ocorrer:

- Reação direta com compostos dissolvidos;
- Decomposição em oxidantes secundários altamente reativos ( $\bullet\text{OH}$ );
- Formação de oxidantes secundários adicionais, a partir da reação do ozônio com outros solutos;
- Subseqüentes reações destes oxidantes secundários com solutos.

As reações citadas podem ou não ocorrer simultaneamente, dependendo das condições da reação e da composição química das substâncias dissolvidas na água.

A ozonização vem sendo proposta como um pré-tratamento para efluentes que contenham compostos recalcitrantes, com a finalidade de aumentar a biodegradabilidade dessas águas residuárias (Andreozzi et al., 2002), como polimento de efluentes e também desinfecção de águas. A oxidação de compostos orgânicos por ozônio em água conduz a produtos oxigenados e ácidos com baixo peso molecular que em geral são mais biodegradáveis (Dantas, 2005).

A desvantagem de utilizar ozonização no tratamento de águas residuais é a grande quantidade de energia que é necessária para a sua geração, de modo que qualquer melhoria que reduza o tempo necessário de reação seria bem-vinda do ponto de vista prático.

### ***3.2.2. Peróxido de Hidrogênio***

O peróxido de hidrogênio é um metabólito natural de muitos organismos e, quando decomposto, resulta oxigênio molecular e água. É formado pela ação da luz solar na água (foto reação) em presença de substâncias húmicas (material orgânico dissolvido), sendo uma purificação natural de água para nosso meio ambiente (Mattos et al., 2003).

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  é transparente, possui aparência de água e tem odor característico. Não é inflamável, é miscível com água em todas as proporções e é geralmente, vendido como solução aquosa com concentrações entre 20 e 60% (m/v). Em solução alcalina, o  $\text{H}_2\text{O}_2$

geralmente apresenta-se mais instável do que em soluções ácidas. Além disso, o potencial padrão deste oxidante varia de 1,78 para 0,87 V quando o pH muda de 0 para 14, o que torna o tratamento de efluentes com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mais promissor em baixos valores de pH (Cavalcante, 2005).

Dentro do contexto de química verde, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é muito importante na degradação oxidativa de poluentes orgânicos. Entretanto, sua aplicação isolada nem sempre é eficiente para oxidar a maior parte dos contaminantes orgânicos presentes em efluentes líquidos (Wang et al., 2010).

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser empregado tanto na forma isolada quanto na combinada. A escolha da metodologia depende das necessidades do processo. A razão para sua vasta aplicação deve-se ao fato de apresentar seletividade quando tratado sob determinadas condições experimentais. Assim, controlando-se a temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser utilizado para oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável.

Se for utilizado em meio ácido, o peróxido de hidrogênio é um poderoso agente oxidante e uma potente fonte de geração de radicais livres, porém, em soluções alcalinas é estável e se decompõe em água e oxigênio molecular, conforme Equação 3.1.

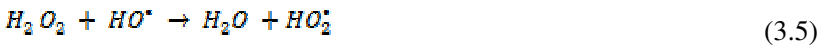


O peróxido de hidrogênio pode reagir com a matéria orgânica presente na água por mecanismos diretos e indiretos, podendo se comportar tanto como agente oxidante como redutor na reação direta, conforme Equações 3.2 e 3.3, respectivamente (Mambrim Filho, 1999):



São vários os mecanismos propostos para a quebra do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que descrevem diferentes rotas de degradação da matéria orgânica. Esta diversidade evidencia as interferências sofridas pelo sistema, inerentes as condições operacionais como: temperatura, pH, concentração de peróxido de hidrogênio e presença ou ausência de matéria orgânica e/ou contaminantes.

Andreozzi et al., (2002) relataram algumas reações paralelas que acontecem à degradação do substrato (Equações 3.4 a 3.7). Os radicais hidroxil gerados podem atacar diretamente o substrato S, oxidando-o a S\*, ou o próprio peróxido de hidrogênio, devido ao excesso de oxidante, pode levar a formação de radicais hidroperóxil (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>). Assim como, o radical hidroperóxil pode reagir com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formando radicais hidroxil, que podem gerar mais H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Espécies de ferro, incluindo íons de ferro e óxidos de ferro, têm sido utilizadas para decomposição catalítica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em reações homogêneas e heterogêneas, respectivamente (Shou et al., 2001; Wu et al., 2006; apud Huang et al., 2009). No entanto, a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não se converte completamente em radicais hidroxil, pois o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser decomposto em água e oxigênio a partir das vias de não produção de radicais utilizando óxidos de ferro (Kwan et al., 2003; Huang et al., 2009).

### 3.2.3 Radiação Ultravioleta (UV)

Normalmente este método é usado para desinfecção de água sendo pouco estudado para a degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes líquidos. Baseia-se no fornecimento de energia na forma de radiação ultravioleta, a qual é absorvida por moléculas de compostos persistentes que passam para estados mais excitados e tem suficiente tempo para promover as reações (Esplugas et al., 2002).

A radiação UV pode atacar e decompor algumas moléculas orgânicas pela quebra de ligações e geração de radicais livres, mas usualmente ocorre a baixas velocidades. A combinação da radiação UV com vários oxidantes pode resultar em uma decomposição muito efetiva dos poluentes (Goi et al., 2002), podendo ser usada como um modo complementar da degradação dos compostos orgânicos com sistemas de



oxidação avançados, como por exemplo, os tratamentos foto-Fenton e foto-peroxidação, onde a luz UV resulta em um aumento na eficiência do processo.

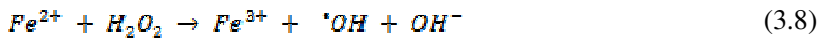
### 3.2.4 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Tratamentos utilizando poderosos oxidantes estão cada vez mais sendo incorporados nas estações de tratamento de efluentes. Os POA's possibilitam que o composto não seja apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial tóxico inferior), através de reações de degradações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxil (Teixeira et al., 2004).

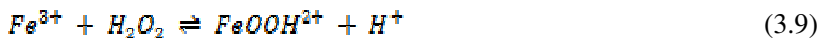
O grupo de trabalho do Laboratório de Energia e Meio-Ambiente (LEMA) da Universidade Federal de Santa Catarina tem desenvolvido uma série de estudos voltados à aplicação de POA's no tratamento de efluentes de diferentes segmentos industriais, entre eles os tratamentos de efluentes têxteis.

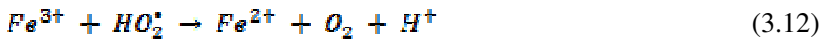
#### 3.2.4.1 Processos Fenton e foto-Fenton

Há mais de um século, a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton (1984). Quarenta anos após a primeira observação do que seria a chamada "reação de Fenton" (Equação 3.8), foi proposto que o radical hidroxil é a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro (Haber e Weiss, 1934).



Os íons férricos formados podem decompor  $H_2O_2$  cataliticamente a  $H_2O$  e  $O_2$ , formando também íons ferrosos e radicais (Equações 3.9 a 3.13).





Pelo caráter coagulante dos íons ferro, o processo Fenton pode ter função dupla de oxidação e coagulação-floculação. Portanto, geralmente o processo de oxidação avançada conhecido como Fenton é composto de quatro etapas: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e precipitação. Sendo assim, compostos orgânicos são removidos em dois estágios: oxidação e coagulação (Kang et al., 2000).

Dos parâmetros operacionais para o processo Fenton, tem-se que:

- O pH ótimo de reação em geral é próximo de 3, na maioria dos casos (Tang et al., 1996) e portanto é recomendado como o pH de operação. A um pH menor que 2,5 ocorre a formação de  $(Fe(II)(H_2O))_2^{2+}$ , que reage mais lentamente com peróxido de hidrogênio, produzindo uma menor quantidade de radicais hidroxil e reduzindo a eficiência de degradação (Gallard et al., 1998). Em  $pH > 4$  a velocidade de decomposição de  $H_2O_2$  decresce porque diminuem as espécies de ferro livre na solução devido a formação de complexos de ferro com a matéria orgânica e devido também à precipitação de hidróxidos de ferro (Lin et al., 1997). Além disso, sabe-se que o potencial de oxidação de radicais  $\bullet OH$  diminui com um aumento no pH (Kwon et al., 1999);
- Geralmente a velocidade de degradação aumenta com um aumento na concentração de íons ferrosos (Lin et al., 1997). Porém, uma grande quantidade de ferro no meio reacional acarretará um aumento na quantidade de sais de ferro inutilizáveis que contribuirá no aumento da quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD) do efluente, e, além disso, pode causar toxicidade. Portanto, aconselha-se o uso de mínima concentração de ferro no meio reacional, mas que seja suficiente para catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio;
- A concentração de  $H_2O_2$  possui papel crucial na eficiência total do processo de degradação. A eficiência de degradação aumenta com o aumento na dosagem de  $H_2O_2$  (Lin et al.,

1995) até uma determinada concentração na qual o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> passa a atuar como um seqüestrador de radicais hidroxil. Portanto, não é recomendado que se use H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso.

Apesar de tradicionalmente aceito que o radical hidroxil é a espécie que inicia a oxidação de compostos orgânicos na reação de Fenton, alguns estudos têm sugerido outras espécies oxidantes como intermediários de ferro de alta valência como FeO<sup>3+</sup> (Fe(V)) e o íon ferril, FeO<sup>2+</sup> (Fe(IV)) (Sawyer et al., 1998).

A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido foi verificada na década de 50, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de <sup>•</sup>OH, responsáveis pelas reações de oxidação (Bates et al., 1953). A geração de <sup>•</sup>OH a partir da fotólise de espécies de Fe(III) foi também observada em processos de oxidação em água atmosférica e em ambientes aquáticos, considerado responsável pela oxidação de hidrocarbonetos em águas superficiais (Zepp et al., 1992).

A reação foto-Fenton já tem sido usada com sucesso para a decomposição de compostos orgânicos (Fallmann et al., 1999, Gernjak et al., 2003). As concentrações de catalisador (Fe<sup>2+</sup>) e oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) que têm sido usadas variam em função da natureza do composto orgânico a ser degradado (Evgenidou et al., 2007).

#### ***3.2.4.2 Processo de Fotoperoxidação (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)***

O processo que combina peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é um dos POA's mais antigos e tem sido usado com êxito na remoção de contaminantes presentes em águas e efluentes industriais.

O processo combinado entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente, devido a maior produção de radicais hidroxil (Tambosi, 2005). A absorção de fótons UV pelo peróxido de hidrogênio o faz dissociar-se em radicais hidroxil, os quais reagem rapidamente e não-seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos (Legrini et al., 1993, Rodriguez et al., 2000).

Segundo Gogate et al. (2004b), o ajuste do pH do efluente líquido na faixa de 2,5 e 3,5, tem resultado em maior eficiência de degradação para a combinação da fotólise UV com adição do peróxido de hidrogênio, e o valor exato é dependente do tipo de compostos orgânicos a serem destruídos.

Com o uso de excesso de peróxido de hidrogênio e com altas concentrações de  $\cdot\text{OH}$ , acontecem reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação, e, além disso, os radicais  $\cdot\text{OH}$  são suscetíveis de recombinar-se, consumindo os recém-gerados radicais  $\cdot\text{OH}$ , e diminui-se a eficiência de oxidação. Portanto, deve-se determinar em cada caso a quantidade ótima de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para evitar um excesso que poderia retardar a degradação.

Por ser um processo de fácil manuseio, que resulta em significativa remoção de DQO a relativamente rápido tempo de reação, o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  é um dos POA's mais freqüentemente aplicados para o tratamento de poluentes tóxicos e perigosos encontrados nas águas e efluentes (Alaton et al., 2002).

Apesar desta comprovada eficiência na remoção de cor e DQO de efluentes, o alto custo de investimento e operação têm sido as maiores dificuldades para uso do sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  em escala industrial.

### ***3.2.4.3 Fotocatálise Heterogênea***

A fotocatalise é um processo que vem apresentando excelentes resultados, e já possui várias aplicações para destruição de poluentes em emissões atmosféricas. Não existe uma definição única para fotocatalise, ela pode ser: a catálise das reações da fotoquímica, a fotoativação de catalisadores, a ativação fotoquímica de processos catalíticos (Sauer, 2002).

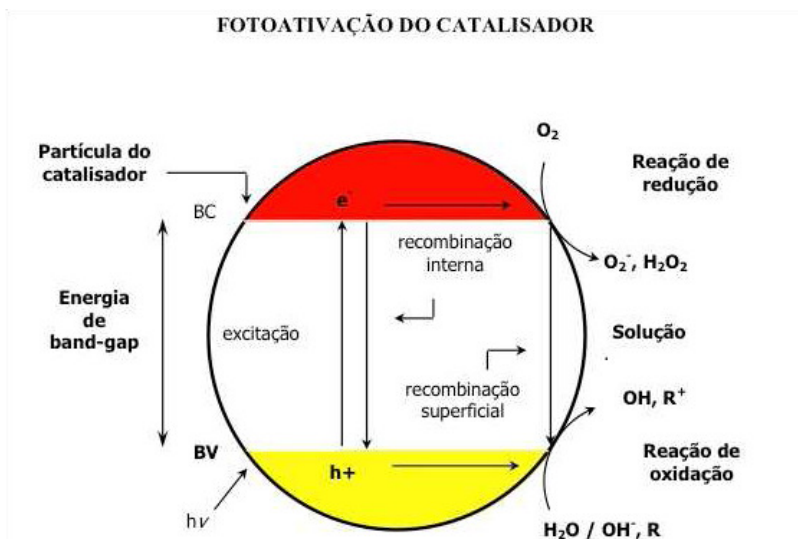
Fotocatalisadores são substâncias que interferem nas reações químicas, diminuindo a energia de ativação e conseqüentemente aumentando a velocidade da reação.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente  $\text{TiO}_2$ ) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap” (Nogueira e Jardim, 1998). A absorção de fótons com energia superior à de “band-gap”, é necessária para excitar o elétron e promovê-lo da banda de menor energia para a de maior, gerando assim, um par elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ) (EPA, 1998; Teixeira et al., 2004).

A Figura 3.2 representa o mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.

Quanto à condutividade elétrica, os sólidos são caracterizados por: condutores, semicondutores e isolantes. Os semicondutores são sólidos que têm condutividade elétrica entre as dos condutores e as dos

isolantes, contendo uma descontinuidade de energia entre as bandas. Porém, os elétrons em algumas condições podem superá-las apresentando condutividade elétrica (Teixeira et al., 2004). Nos isolantes a descontinuidade de energia é muito grande, não ocorrendo à promoção eletrônica, enquanto que nos condutores, não ocorrem, porque os níveis de energia são contínuos.



**Figura 3.2** - Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.

Fonte: Teixeira et al., 2004

Muitos compostos podem ser oxidados através das reações fotocatalisadas com semicondutores, como fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos, alcanos e alcenos halogenados, surfactantes, pesticidas clorados, compostos orgânicos contendo enxofre, dioxinas, hidrocarbonetos, entre vários outros descritos na literatura. Muitas destas reações levam a mineralização das substâncias. Os catalisadores mais comumente utilizados para estas reações são:  $TiO_2$ ,  $ZnO$  e  $CdS$ , sendo que o  $TiO_2$  é um dos mais eficientes (Dezotti, 2003).

#### 3.2.4.4 Oxidação catalítica e Peroxidação catalítica

A utilização de óxidos metálicos em processos catalíticos aplicados a tratamentos de efluentes líquidos tem sido reportada na

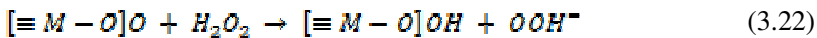
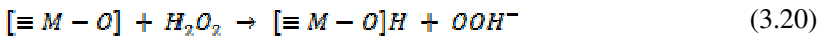
literatura. Mambrim Filho (1999) relatou que metais como: manganês, ferro, cobre e cobalto catalisam a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio via mecanismos de radicais livres em cadeia. As Equações 3.14 e 3.15 são propostas de mecanismos que mostram a ação desses metais na decomposição do  $H_2O_2$  (Haber e Weiss, 1934; Weiss, 1947 e Barb et al., 1949 apud Mambrim Filho, 1999):

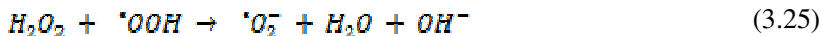
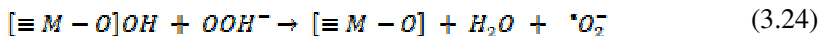


onde M e M+, representam estados reduzidos e oxidados desses metais.

Os óxidos de manganês têm sido empregados como compostos que exibem considerável capacidade catalítica em reações: de oxido-redução (Qu e Ge, 2004), na peroxidação de corantes (Gemeay et al., 2007); etanol (Han et al., 2007); atrazina, ácido oxálico e ácido perúvico (Kasprzyk-Hordern et al., 2003).

O mecanismo de reação sugerido por Do et al. (2009) para a decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por óxidos de manganês está descrito conforme Equações 3.16 a 3.28:





Nota-se que a presença de íons  $H^+$  é requerida para a decomposição de  $H_2O_2$ , indicando a necessidade de meio ácido para a produção da quantidade máxima de radicais hidroxil. Além disso, ocorre a formação de radical hidroperoxil, que reage com o íon hidróxido para produzir ânion superóxido e  $H_2O$ . O ânion superóxido pode reagir com a  $H_2O$  para produzir outros intermediários e essa reação possibilita a produção de oxigênio, explicando a ocorrência do mesmo.

Gemeay et al. (2007) reportaram que o processo de oxidação na presença de catalisadores contendo  $MnO_2$  ocorre com a transferência de elétron de forma cíclica, tendo início pela transferência de um elétron do catalisador de  $MnO_2$  para o  $H_2O_2$ , produzindo radicais  $\cdot OH$  ou, de um elétron do  $H_2O_2$  para o catalisador produzindo radicais  $\cdot O_2H$ .

A eficiência da atividade dos catalisadores é inerente à capacidade que estes têm em decompor o  $H_2O_2$  em radicais hidroxil, que depende em grande parte, das características da superfície do catalisador. Para escolha e determinação da capacidade do catalisador (óxidos metálicos), o conhecimento das propriedades físicas (área superficial, volume dos poros, porosidade, distribuição do tamanho de poros, resistência mecânica, pureza, disponibilidade comercial, dentre outras) e químicas (estabilidade química) é imperativo para o melhor entendimento dos mecanismos que ocorrem sobre as superfícies heterogêneas (Kasprzyk-Hordern et al., 2003).

### 3.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE FERRO E MANGANÊS

Óxidos e hidróxidos de ferro frequentemente têm alta área superficial e boa capacidade de adsorção (Benjamin et al., 1994). Como

óxidos de ferro são disponíveis somente na forma de pó fino, suas aplicações em larga escala são limitadas (AFSSA, 2005) sem uma preparação especial.

Os óxidos de ferro naturais e sintéticos podem, dependendo da sua estrutura cristalina e estado de oxidação, se apresentar como várias fases, entre as quais podemos citar a Goetita ( $\alpha$ -FeOOH), a Lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), a Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a Maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e a Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Cada uma destas fases apresenta propriedades bastante distintas entre si. A Tabela 3.1 apresenta 16 óxidos de ferro conhecidos, que são compostos de ferro com oxigênio e/ou íons hidroxil, sendo a maioria dos óxidos de ferro no estado de oxidação trivalente (Cornell e Schwertmann, 2003).

**Tabela 3. 1** - Formas dos óxidos de ferro.

Óxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro	Óxidos
Goetita $\rightarrow$ $\alpha$ -FeOOH	Hematita $\rightarrow$ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Lepidocrocita $\rightarrow$ $\gamma$ -FeOOH	Magnetita $\rightarrow$ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sup>+2</sup> Fe <sup>+3</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
Akaganéita $\rightarrow$ $\beta$ -FeOOH	Maghemita $\rightarrow$ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Schwertmannita $\rightarrow$ Fe <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>y</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> · n H <sub>2</sub> O	$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\delta$ -FeOOH	$\epsilon$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ferroxyhyta $\rightarrow$ $\delta'$ -FeOOH	Wustita $\rightarrow$ FeO
High pressure FeOOH	
Ferrihidrita $\rightarrow$ Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> · 4H <sub>2</sub> O	
Bernalita $\rightarrow$ Fe(OH) <sub>3</sub>	
Fe(OH) <sub>2</sub>	
Green Rusts $\rightarrow$ Fe <sup>+3</sup> <sub>x</sub> Fe <sup>+2</sup> <sub>y</sub> (OH) <sub>3x+2y-z</sub> (A <sup>-</sup> ) <sub>z</sub> ;	
onde A <sup>-</sup> = Cl <sup>-</sup> ou ½ SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	

Fonte: Cornell e Schwertmann (2003).

A maioria dos óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro possuem estrutura cristalina, porém, o grau de ordenamento estrutural e o tamanho do cristal variam de acordo com as condições sob as quais os cristais foram obtidos (Cornell e Schwertmann, 2003).

Embora menos estudados, óxidos e hidróxidos de manganês tem também várias aplicações tecnológicas, incluindo reações eletroquímicas e aplicações como catalisadores ou adsorventes, que podem ser viabilizadas ao emprego em escala industrial.

Diferentes métodos de preparação de adsorventes e/ou

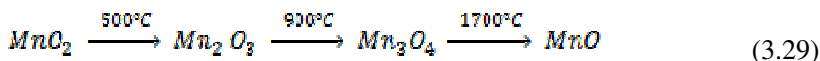


catalisadores têm sido propostos, envolvendo a precipitação e impregnação dos óxidos, seguida de calcinação a diferentes temperaturas.

Vários procedimentos de síntese visando à obtenção de óxidos de ferro nanoparticulados são relatados na literatura e dentre eles os mais empregados são métodos químicos, sol-gel, micelas diversas, molde anfitrião, co-precipitação, tratamento hidrotérmico, etc (Cheng et al., 2005).

Muitos trabalhos têm estudado a fabricação de nanopartículas de ferro especificamente na forma hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A síntese de óxidos de ferro nanoparticulados, com tamanhos apropriados e uniformidade é um dos tópicos de pesquisa de maior importância para o entendimento de propriedades destes nanomateriais.

A preparação de catalisadores de manganês tem igualmente merecido atenção de diversos autores e são reconhecidas diferentes rotas de preparação, com definições específicas das condições operacionais, e que controlam a formação das estruturas dos óxidos de manganês. Esses óxidos assumem uma grande gama de variações de compostos, simples e misturados, com os átomos de manganês em diferentes estados de oxidação como:  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_8$ ,  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$  e  $\text{MnO}$  (Ferradon, 2001). A formação de diferentes estruturas dos óxidos de manganês pode variar de acordo com o tratamento térmico empregado (Stobbe et al., 1999), conforme Equação 3.29:



Além da temperatura de calcinação, o método de preparação também controla as fases cristalinas dos óxidos de manganês (Van de Kleut, 1994 apud Gil et al., 2004). A estrutura mais estável dos óxidos de manganês  $\beta\text{-MnO}_2$  (Gil et al., 2004), que sofre decomposição, no ar, a cerca de 773K e formando  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Entre 773 e 1173K o  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  é a estrutura com organização termodinamicamente mais estável do estado trivalente do manganês e quando aquecido, a cerca de 1173K, libera oxigênio formando  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ .

Para determinação da atividade do catalisador (óxidos metálicos), o conhecimento das propriedades físicas e químicas é imperativo para melhor entender os mecanismos de catálise que ocorrem sobre as superfícies heterogêneas (Kasprzyk-Hordern et al., 2003).

As técnicas de caracterização mais utilizadas são:

- Microscopia eletrônica de varredura - utilizada para

examinar a morfologia das partículas (Pozas et al., 2004);

- Difração de Raios-X - para identificação das fases cristalinas, que dependem do método de preparação e tratamento térmico (Pozas et al., 2004);
- Ponto de carga zero – catalisador com balanço de cargas positivas e negativas em equilíbrio. Catalisadores com predominância de cargas positivas em sua superfície favorecem adsorção, mediante interações eletrostáticas (Dallago et al., 2009).
- Área BET - Instrumento utilizado para determinar a área da superfície do catalisador, bem como volume de poros e distribuição de poros via isotermas de adsorção e dessorção (Adán et al., 2009).

O desempenho de um catalisador no processo de degradação é influenciado pelo método de preparação, estrutura do cristal, área superficial, distribuição de tamanho de poros e densidade superficial de grupos hidroxil. Esses fatores influenciam a produção dos pares elétron/lacuna, os processos de adsorção superficial, dessorção e o processo de oxi-redução (Wold, 1993).

Segundo Van de Kleut (1994) apud Gil et al. (2004), a atividade catalítica dos óxidos de manganês é, principalmente, devida a presença de átomos de oxigênio nas camadas superficiais do sólido e é menor em óxidos de manganês termodinamicamente menos estáveis, como  $\gamma$ - $Mn_2O_3$ . As estruturas mais estáveis termodinamicamente ( $\alpha$ - $Mn_2O_3$  e  $\alpha$ - $Mn_3O_4$ ) são cristalograficamente melhores ordenadas.

Peluso et al. (2008), comprovaram a eficiência catalítica dos óxidos de manganês na eliminação de poluentes, porém relataram que a atividade está associada à presença de íons  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  e a formação de grupos OH, sendo a concentração de  $Mn^{3+}$  dependente do método de preparação e maior quando o  $Mn(NO_3)_2$  é adicionado gota a gota no  $KMnO_4$ .

Outros aspectos morfológicos, como a formação da estrutura cristalina dos óxidos também devem ser mais bem estudados, pois ainda são reportadas na literatura conclusões conflitantes, como por exemplo o fato de Gil et al. (2004), não terem encontrado  $MnO_2$  a baixa temperatura, devido a termodinâmica não descrever adequadamente as reações entre a química do sistema oxigênio-manganês, especialmente a baixas temperaturas, onde a formação dos elevados estados de oxidação dos óxidos de manganês é controlada cineticamente e não termodina-

micamente.

Durán et al. (2009), descrevem que aparentemente, uma pequena quantidade de ferro é suficiente para favorecer a atividade de óxidos de manganês em catalisadores mistos de ferro e manganês, melhorando muito as reações de oxidação.

### 3.4 ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA

As reações catalíticas heterogêneas são normalmente precedidas pela adsorção do substrato dissolvido, seguido das reações em fase sólida. Em geral, tem sido descrito que as reações de peroxidação catalítica de compostos orgânicos ocorrem na fase adsorvida, onde tanto o substrato orgânico como o peróxido de hidrogênio são adsorvidos e posteriormente reagem.

#### 3.4.1 Termodinâmica da adsorção

Um dos modelos termodinâmicos mais aplicáveis à adsorção de corantes têxteis tem sido o modelo de Langmuir. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que: (a) o sistema é ideal; (b) as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea; (c) cada sítio pode acomodar uma entidade adsorvida e (d) a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença, ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (Barros et al., 2005).

Sendo assim, temos a equação semi-empírica de Langmuir é dada pela Equação 3.30:

$$q = \frac{q_0 \cdot K_0 \cdot C_e}{1 + K_0 \cdot C_e} \quad (3.30)$$

onde:  $q_0$  (mg.gcat.<sup>-1</sup>) e  $K_0$  (L.g<sup>-1</sup>) são os parâmetros de Langmuir,  $q_0$  representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada,  $K_0$  a constante de equilíbrio e  $C_e$  a concentração na fase líquida no equilíbrio (g.L<sup>-1</sup>),

Observa-se que esta isoterma reproduz a isoterma de Henry para baixas concentrações, quando  $K_0 \ll 1$ , e assume um valor limite  $q_0$  de concentração na fase sólida para altas concentrações na fase fluida, quando  $K_0 \gg 1$ . Este valor limite  $q_0$  supostamente representa um número fixo de sítios na superfície do adsorvente e, logo, deveria ser uma constante independente da temperatura. Já a constante de equilíbrio  $K$  tem sua dependência com a temperatura descrita em termos da equação de Van't Hoff, apresentada em sua forma integrada na Eq. 3.31, onde admite-se que entalpia de adsorção ( $\Delta H_0$ ) é constante para uma dada faixa de temperaturas.

$$K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_0}{R \cdot T}\right) \quad (3.31)$$

Assim, como a adsorção é um fenômeno exotérmico,  $K$  deve diminuir com o aumento da temperatura, na faixa considerada.

Valores negativos de  $-\Delta H_0$ , indicam que calor é liberado durante o processo de adsorção e valores positivos do calor de adsorção indicam que calor é abstraído das vizinhanças.

### 3.4.2 Cinética das reações heterogêneas

Muitos modelos matemáticos, tais como o modelo de difusão homogênea, modelo de difusão nos poros ou com difusão superficial têm sido utilizados para descrever o transporte das espécies em adsorventes em reatores batelada. Em geral, como as moléculas de corantes possuem elevada massa molar, a difusão nos poros geralmente determina a velocidade de adsorção (Fan et al., 2006).

Após os instantes iniciais da adsorção, a velocidade diminui, devido à difusão do soluto na estrutura interna do adsorvente. Peell et al., (1970) relacionaram a difusão interna com a razão entre o diâmetro molecular do adsorbato e o diâmetro do poro do adsorvente. Assim, a distribuição do tamanho de poros influenciará na difusividade efetiva, considerando-se a possibilidade do corante se difundir nos macros ou microporos.

Equações de velocidade ou leis de velocidade determinadas pelos experimentos cinéticos mostram a variação da concentração de uma espécie molecular em relação ao tempo (a velocidade) como uma função matemática da constante de velocidade (ou da constante cinética) e da concentração ( $C$ ) de cada espécie molecular que participa da reação.

A ordem da reação pode ser determinada por diferentes métodos, sendo alguns deles: os métodos diferenciais, integrais, de meias-vida, de velocidades iniciais e de regressão linear ou não-linear. Os métodos diferencial e integral são utilizados principalmente para experimentos realizados em reatores em batelada (Fogler, 2002). O método integral será detalhado nesta dissertação, por ter sido utilizado como forma de análise dos dados obtidos.

Para a determinação da ordem da reação, pelo método integral, primeiramente supõe-se uma determinada ordem e integra-se a equação diferencial usada para modelar o sistema em batelada (Fogler, 2002). Se a ordem assumida estiver correta, o gráfico determinado a partir da integração dos dados de concentração/tempo deve ser linear.

Se a reação é de primeira ordem, a integração da equação resultante da combinação do balanço molar com a lei da velocidade de reação (Equação 3.32), para  $C_A = C_{A0}$  e  $t = 0$ , será (Equação 3.33) (Fogler, 2002):

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_{A0} \quad (3.32)$$

$$\frac{\ln C_{A0}}{C_A} = kt \quad (3.33)$$

Conseqüentemente, a inclinação de um gráfico  $[\ln (C_{A0}/C_A)]$  em função do tempo é linear, com inclinação  $k$ .

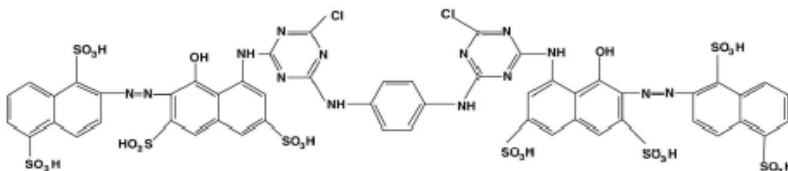
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia empregada na realização deste trabalho, composta pela definição dos procedimentos experimentais e dos sistemas de processos oxidativos avançados aplicados.

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Efluente Sintético

O efluente sintético foi constituído do corante azo reativo vermelho Procion H-E7B (CI Reactive Red 141) e escolhido como composto orgânico modelo para avaliação da atividade catalítica. Sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 4.1. O critério para sua seleção foi baseado no fato deste composto ser estável a ação do peróxido de hidrogênio em fase aquosa, na ausência de catalisadores e na ausência de luz (Machado, 2007).



**Figura 4. 1** - Estrutura molecular do corante vermelho Procion H-E7B

O corante Procion H-E7B foi obtido da Dystar (Brasil), é comercialmente disponível e foi utilizado sem nenhuma purificação adicional.

A determinação da concentração do corante em solução aquosa foi realizada espectrofotometricamente, no comprimento de onda de máxima absorção, 543 nm, e utilizando um espectrofotômetro UV/vis (UV1650C, Shimadzu).

#### 4.1.2 Catalisadores e reagentes

Foram utilizados catalisadores sintetizados em laboratório, contendo nitrato de ferro e nitrato de manganês. A relação mássica

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  foi mantida constante e igual a 3, o que resulta em razão molar de  $\text{Fe}/\text{Mn} = 1$ .

As massas dos respectivos nitratos foram solubilizadas em 30 mL de água destilada, em temperatura ambiente e sem ajuste de pH. Após completa solubilização, a solução foi levada à calcinação em mufla, a diferentes temperaturas de calcinação (de 600°C até 800°C), para os diferentes catalisadores, com rampa de temperatura de 6,7°C/minuto.

Na temperatura máxima de calcinação, o catalisador permaneceu por 4 horas, para completa decomposição dos nitratos e formação do composto de ferro e manganês. Após, o produto foi resfriado à temperatura ambiente, para posterior caracterização e utilização.

Peróxido de hidrogênio 50% (Hidropox 500, Degussa) foi utilizado como agente oxidante. Os demais reagentes eram de pureza analítica.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores foi realizada a partir dos seguintes ensaios: difratometria de raios-X (EDS), determinação do ponto de carga zero (pHpzc), área BET (Autosorb AS 1 Chemisorb Instruments), microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDAX, Philips XL-30) e XPS (espectroscopia de fotoelétrons de raios-X).

#### 4.2.1.1 Difratometria de Raios-X

As medidas de Difratometria de Raios-X foram obtidas pelo método do pó, em Difratômetro Philips X'Pert, com  $\lambda$  1,54056 Å.

A identificação dos picos foi feita através do software Philips, com base no JCPDS. A composição química foi determinada a partir destas análises.

#### 4.2.1.2 Ponto de carga zero

Para a determinação do ponto de carga zero (pHpzc) dos compostos de ferro e manganês, adicionou-se 50 mL de solução NaCl 0,01 M em erlenmeyers e ajustou-se o pH entre valores que variaram de

2 a 12, com soluções de HCl 0,1 M ou NaOH 0,1 M. Posteriormente, o catalisador foi adicionado e o sistema foi mantido sob agitação constante e temperatura ambiente por 48 horas. Plotava-se o gráfico  $pH_{final}$  versus  $pH_{inicial}$  e o ponto onde a curva encontra-se com a linha  $pH_{final}$  é o valor do  $pH_{pcz}$  (Faria et al., 2004).

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH (Micronal B474), previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0.

#### **4.2.1.3 Área BET**

A determinação de área BET foi realizada em um adsorptômetro automático (Quantachrome 1C), através da determinação da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77K..

#### **4.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e caracterização química**

A microscopia eletrônica de varredura consiste em obter uma microfotografia da estrutura física dos tipos de amostras de catalisador utilizado: calcinado a 600°C, 700°C e 800°C, podendo assim, analisar a mudança da morfologia ocorrida nestes compósitos.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais, no Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC. As amostras dos compósitos foram analisadas morfologicamente através do equipamento SEM/EDAX Philips XL-30.

#### **4.2.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X**

Os espectros XPS das amostras sólidas foram realizados no Departamento Física da Universidade Federal de Santa Catarina. As análises foram feitas em um espectrômetro VG Microtech ESCA 3000, utilizando fonte de raios-x Mg K $\alpha$  de 1253,6 eV, que é a linha mais intensa, à uma corrente de emissão de 20 mA e um potencial de 15 KV. Os fotoelétrons foram coletados em um analisador semi-emisférico com resolução de 0,8 eV. A calibração da energia foi feita utilizando-se a energia de emissão do Au 4f7/2 fixada em 84,0 eV. As análises dos dados e a decomposição dos espectros gerados foram feitas utilizando o



programa SPD32 e o software VGX900-W, acoplado ao equipamento.

## 4.2.2 Métodos Experimentais

### 4.2.2.1 Cinética de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando o método estático à temperatura constante ( $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ). Os dados de equilíbrio foram obtidos através do método estático, num banho termostaticado durante 24 horas para que se garantisse que o equilíbrio da solução fosse atingido.

Em cada erlenmeyer foi adicionado uma quantidade conhecida de massa de catalisador, na faixa de 0,1 a 0,5 g, em 100 mL de solução aquosa de corante com a concentração inicial previamente conhecida (80 ppm). O pH permaneceu constante, em torno de 6,0. Após 24 horas de contato, alíquotas de cada solução eram retiradas, filtradas em membranas de PVDF  $0,22\mu\text{m}$  (Millipore) e medidas espectrofotometricamente (Espectrofotômetro UV-vis, Modelo 1650C, Shimadzu) no comprimento de onda de máxima absorção do corante ( $\lambda_{\text{máx}} = 543 \text{ nm}$ ).

A quantidade de corante adsorvida pelo sólido,  $q$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), foi calculada através do balanço de massa descrito na Equação 4.1:

$$q = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{W} \quad (4.1)$$

onde  $C_0$  e  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) são, respectivamente, as concentrações iniciais e de equilíbrio do corante na fase líquida,  $V$  é o volume de solução (em litros) e  $W$  é a massa de sólido (em grammas).

### 4.2.2.2 Cinética de oxidação catalítica de degradação do ES

As soluções aquosas de vermelho de Procion H-E7B foram preparadas na faixa de concentração de 10-80  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . As experiências foram realizadas em reator descontínuo com capacidade de 500mL a  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e velocidade de agitação constante.

A solução aquosa (500 mL) era adicionada ao reator, sendo em seguida adicionado o peróxido de hidrogênio e o catalisador, simultaneamente, dando início à reação. O pH do meio reacional era

medido no início e ao final das reações, que foi definido como o tempo necessário para completa degradação da molécula de corante da solução.

Em intervalos regulares de tempo, amostras da solução aquosa foram retiradas e filtradas em membrana PVDF (0,22 $\mu$ m de poro, Millipore). Definiu-se que o volume máximo do conjunto de amostras coletadas durante a determinação da cinética das reações fosse inferior a 10% do volume total, para minimizar erros experimentais associados à retirada de volume de líquido e massa de soluto, uma vez que a massa de catalisador no meio reacional era constante.

As análises de concentração do vermelho de Procion H-E7B foram realizadas em espectrofotômetro (UV1650C, Shimadzu), medindo-se a absorbância no comprimento de onda 543 nm, até a completa degradação da molécula de corante.

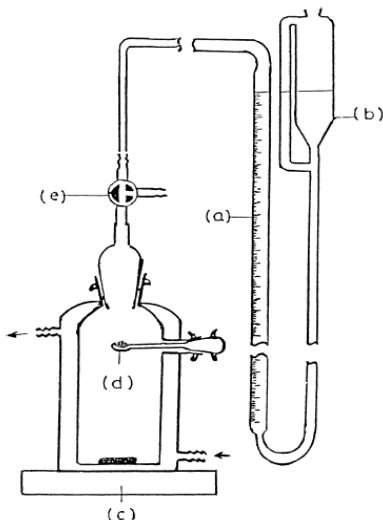
Para medidas de degradação de matéria orgânica, 25 mL da solução inicial foram retirados a cada 30 min, previamente filtrados em membrana PVDF e posteriormente analisados para determinação da concentração de carbono orgânico total.

A determinação da concentração de carbono orgânico total (TOC) foi realizada num equipamento de análise simultânea TOC/TN (Shimadzu), que combina uma unidade TNM-1 para análise do TN pelo método de quimiluminescência, com um analisador TOC-VCPH para análise do TOC pelo método de oxidação por combustão catalítica com detecção NDIR (detecção não-dispersiva com infravermelho).

#### ***4.2.2.3 Cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio***

As experiências foram realizadas em reator descontínuo de capacidade de 500 mL a 25°C  $\pm$  1°C e velocidade de agitação constante.

Adicionou-se 50 mL da solução aquosa ao reator. Posteriormente colocou-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em quantidade adequada à concentração desejada concomitantemente com a adição do catalisador na dosagem pré-estabelecida. Este reator foi acoplado ao aparato para determinação de decomposição de peróxido, conforme Figura 4.2 (Shaheen et al., 1998), dando início à reação.



**Figura 4. 2** - Aparato para determinação da cinética de decomposição de peróxido de hidrogênio.

Fonte: Shaheen et al. (1998).

onde: (a) bureta graduada, (b) recipiente para igualar pressão interna com pressão atmosférica, (c) agitador magnético e reator de 100mL com colher de vidro carregada com massa de catalisador; (d) jaqueta externa conectada a um ultratermostato e (e) dispositivo para ajuste de nível zero da bureta.

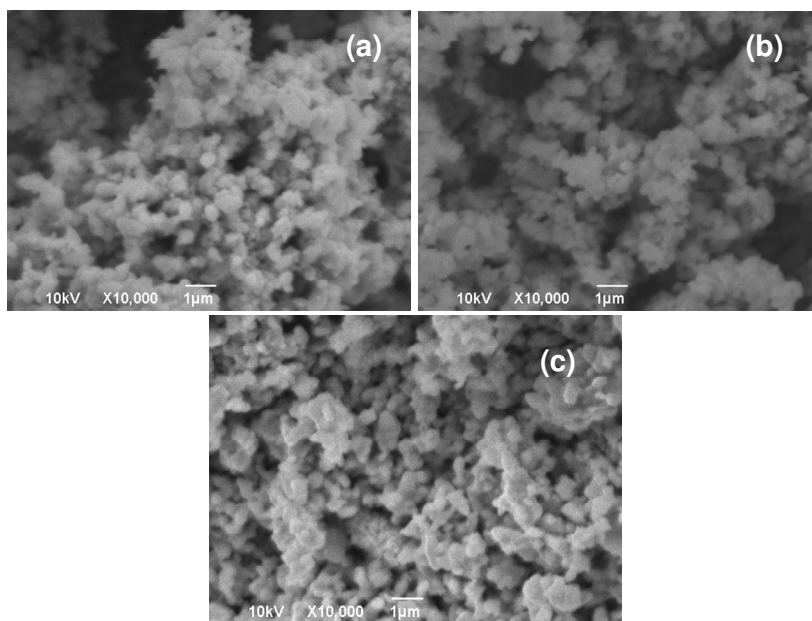
A quantidade de  $O_2$  produzida na reação de decomposição era determinada pela variação do nível do líquido manométrico e a concentração de peróxido de hidrogênio residual era determinada pelo balanço de massa. Foi medido o pH inicial e final da solução. Para análise de peróxido residual, foi também utilizado o método iodométrico (Kolthoff, 1920).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

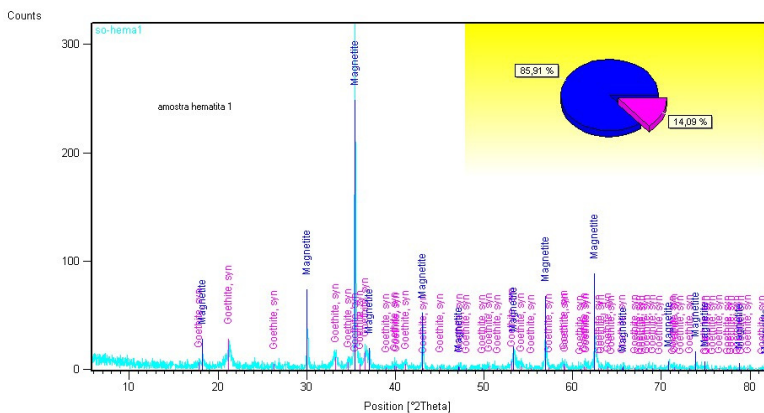
A análise morfológica, utilizando o MEV, dos catalisadores calcinados à 600°C, 700°C e 800°C é mostrada na Figura 5.1, onde se observa a predominância de formas ligeiramente arredondadas, com tamanho de partículas inferior a 1µm.

O compósito com tamanho de partículas reduzido tem a razão entre área e volume aumentada, tornando os efeitos de superfície mais importantes, conferindo ao compósito características específicas para suas aplicações, como o aumento da atividade catalítica.

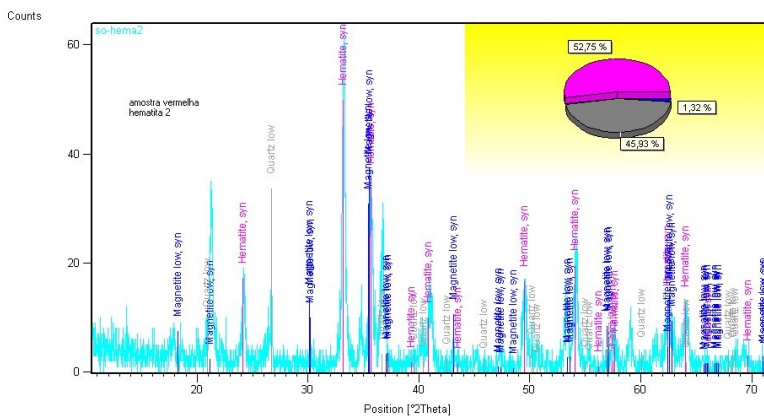


**Figura 5. 1** – Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores utilizados neste trabalho: (a) FeMn600°C, (b) FeMn700°C, (c) FeMn800°C).

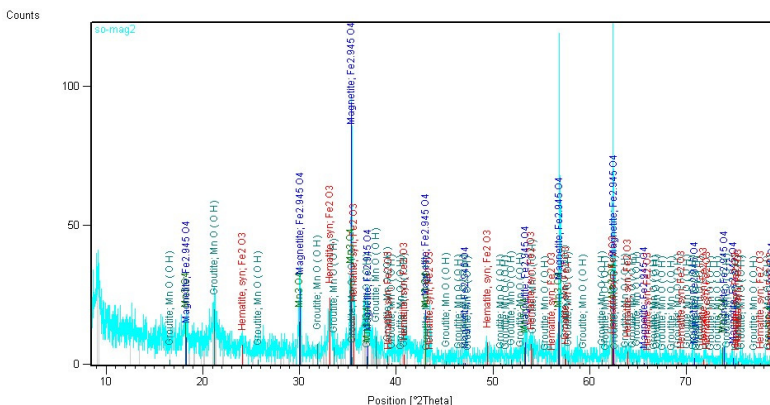
Os espectros de difração de raios-X dos catalisadores são mostrados nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4, nestas mesmas temperaturas, respectivamente.



**Figura 5. 2** - Espectro de difração de raios – X do catalisador calcinado a 600°C (FeMn600°C)



**Figura 5. 3** - Espectro de difração de raios – X do catalisador calcinado a 700°C (FeMn700°C)



**Figura 5. 4** - Espectro de difração de raios – X do catalisador calcinado a 800°C (FeMn800°C)

As composições das fases cristalinas dos catalisadores são mostradas na Tabela 5.1.

O catalisador FeMn600°C tem maior cristalinidade e é majoritariamente formado por magnetita ( $\text{Fe}_{2,945}\text{O}_4$ ) e goetita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), seguido de óxidos de manganês. A magnetita possui como importante característica para catálise, a presença de ferro II e III na estrutura, o que permite a oxidação e redução reversível em um ciclo redox catalítico. Lelis et al. (2003), relatam que este óxido pode ainda ser substituído por uma variedade de cátions metálicos, acarretando mudanças significativas nas propriedades redox e catalíticas destes materiais, bem como melhor estabilidade térmica resultando em aumento da atividade catalítica e melhor cristalinidade.

Conforme Kolmulski et al. (2004), a goetita possui uma estrutura menos compacta que outros óxidos de ferro, fazendo com que a substituição isomórfica na sua estrutura seja mais eficiente, contribuindo para um considerável aumento da atividade catalítica.

Essas reações ocorrem mais facilmente devido aos estados reduzidos do manganês e oxidados do ferro, o que promovem o compartilhamento de elétrons favorecendo as reações de oxidação e redução.

**Tabela 5. 1** – Composição das fases cristalinas dos catalisadores utilizados neste trabalho.

Fase Cristalina	Fórmula Química	Composição percentual de cada fase cristalina dos catalisadores		
		FeMn600° C	FeMn700°C	FeMn800° C
Goetita	FeO(OH)	14,0		
Magnetita	Fe <sub>2,945</sub> O <sub>4</sub>	86,0		Majoritária
Óxido de Manganês	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Possível		Possível
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		53,0	Possível
Bixbyita	FeMnO <sub>3</sub>		46,0	
Hidrogoethita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O		1,3	
Groutita	MnO(OH)			Possível
Óxido de Manganês	MnO			Possível
Todorokita	Mn <sub>6</sub> O <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4,16</sub>			Possível
Pyrope	Mg <sub>3</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>			Possível

O catalisador FeMn700°C possui menor cristalinidade e é formado por hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e bixbyita (FeMnO<sub>3</sub>). De acordo com Schwertmann (1989), a decomposição da goetita para hematita ocorre sem fase intermediária, a partir de um aumento de temperatura no período de calcinação, e é facilitada pela estrutura comum de anions compartilhada por estes dois compostos. Três células de goetita formam uma célula de hematita.

Devido ao aumento de temperatura, a oxidação da magnetita acontece, favorecendo também a formação de hematita. Pequenos cristais de magnetita são transformados em hematita a temperaturas acima de 500°C. Segundo Araújo et al. (2002), a magnetita, em comparação com a hematita demonstra menor estabilidade, bem como necessidade de reações a temperaturas elevadas.

O tratamento térmico dos nitratos de FeIII e MnII isoladamente deveria produzir os óxidos de ferro e manganês. Cornell & Schwertmann (2003), explicam que os óxidos de ferro III submetidos às maiores temperaturas de calcinação tendem à forma cristalina hematita, que é termodinamicamente mais estável nestas condições. A decomposição térmica de nitrato de manganês II, resulta na formação de NO<sub>x</sub> e MnO. Na presença de ar durante o tratamento térmico, os óxidos

de manganês II podem transformar-se em  $Mn_2O_3$  ou  $Mn_3O_4$ .

O MnIII é um dos cátions que podem tomar o lugar do ferro na estrutura cristalina da hematita ou da goetita. Também, MnII pode substituir FeIII na estrutura cristalina da magnetita. Malik e Saha et al. (2003) dizem que uma pequena quantidade de ferro presente na solução sólida de óxidos de ferro e manganês pode estabilizar o  $Mn_2O_3$  como bixbyita ( $(Mn_xFe_{1-x})_2O_3$ ).

Em termos de atividade catalítica, Durán et al. (2009) mostraram que uma pequena quantidade de ferro é suficiente para promover a atividade de óxidos de manganês em catalisadores mistos de ferro e manganês, favorecendo as reações de oxidação.

O catalisador  $FeMn800^\circ C$  é majoritariamente formado por magnetita, com traços de óxidos de ferro e manganês. A essa temperatura ocorre a redução química da hematita, promovendo a estabilidade da magnetita e posterior oxidação do MnII, favorecendo a formação de óxidos de manganês em maior estado de oxidação.

Os resultados da caracterização textural dos sólidos são apresentados na Tabela 5.2, onde se observa baixa área superficial e pequeno volume de microporos. Zhang et al. (2006) sintetizaram catalisadores, contendo óxido de manganês, por calcinação e pelo método hidrotérmico e encontraram área BET máxima de  $16,17 \text{ m}^2/\text{g}$ , valor pouco superior ao encontrado nos catalisadores neste trabalho. Durán et al. (2009) encontraram para catalisadores de ferro e manganês calcinados a  $650^\circ C$  área BET de  $16,2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Isto demonstra que os compósitos sintetizados possuem baixa área superficial específica, sendo então, esperada baixa capacidade adsortiva.

**Tabela 5. 2** - Parâmetros de caracterização textural dos catalisadores de ferro e manganês nas temperaturas de calcinação de  $600^\circ C$  a  $700^\circ C$  e dos catalisadores de ferro e catalisadores de manganês na temperatura de calcinação de  $600^\circ C$ .

	Área BET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Volume de poros ( $\text{cc}.\text{g}^{-1}$ )
Catalisador FeMn600°C	11,6	$2,07 \cdot 10^{-3}$
Catalisador FeMn700°C	5,3	$2,57 \cdot 10^{-3}$
Catalisador FeMn800°C	4,0	$1,39 \cdot 10^{-3}$
Catalisador Fe600°C	9,3	$1,57 \cdot 10^{-3}$
Catalisador Mn600°C	2,0	$1,25 \cdot 10^{-3}$



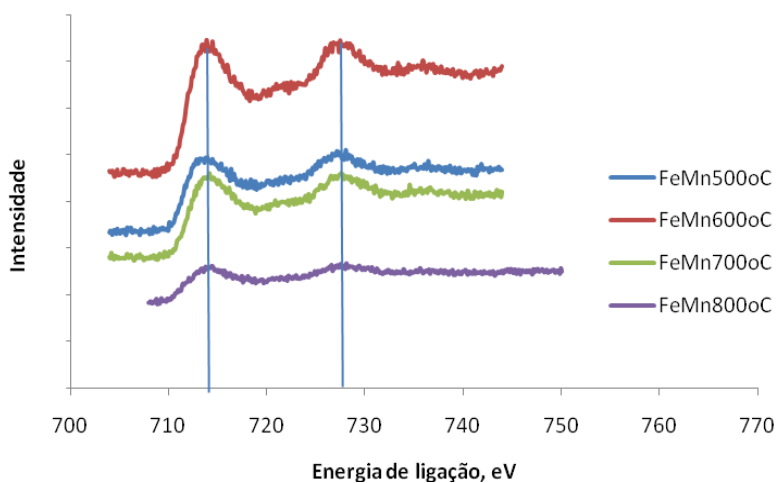
O ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) encontrado para os catalisadores é igual a 6,0. Outros autores têm reportado que o ponto de carga zero de catalisadores de óxidos de ferro e/ou manganês possuem, em geral, ponto de carga zero perto do pH neutro. Huang et al. (2000) encontraram valores de 7,5 para goetita e 5,4 para hematita, enquanto Qu e Ge (2004) encontraram 7,5 para o ponto de carga zero dos óxidos de manganês. A variação dos valores do pH<sub>pcz</sub> indicam que fatores como o método de síntese, a presença de impurezas no óxido metálico e o tratamento térmico, influenciam esta variável.

O pH<sub>pcz</sub> encontrado fundamentou a realização das análises em pH 6, característica de sistemas heterogêneos, facilitando as operações, já que não há necessidade de etapa de acidificação e posterior neutralização, em comparação ao que ocorre em reações Fenton, evitando assim a formação de lodo. Dallago et al. (2009), relataram que em pH neutro os radicais hidroxil são espécies oxidantes predominantes, pela facilidade de geração devido a maior presença de íons hidróxido disponíveis na superfície do catalisador.

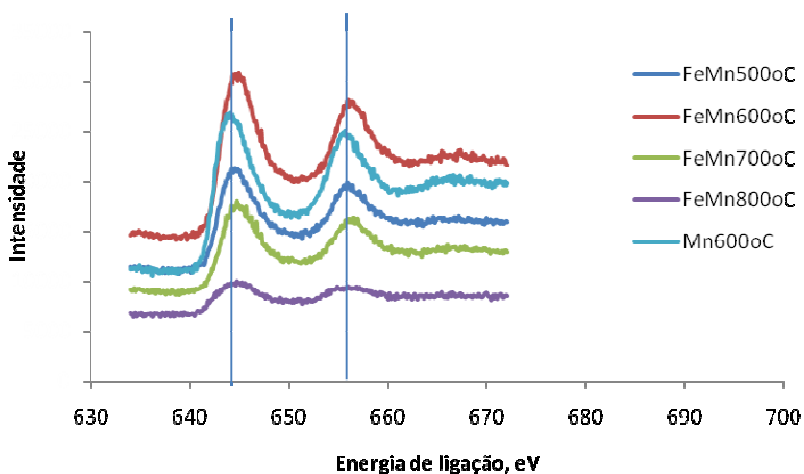
Os espectros de XPS, apresentados na Tabela 5.3, mostraram que a relação molar Fe/Mn é aproximadamente igual a 1, conforme esperado e que todos os nitratos foram decompostos, devido à ausência de nitrogênio nos catalisadores. A especiação FeII/FeIII e MnII/MnIII/MnIV não pode ser realizada pois estes estados de oxidação aparecem com a mesma energia de ligação na região do Fe<sub>2p</sub> e Mn<sub>2p</sub>, conforme se observa nas figuras 5.5 e 5.6, respectivamente (NIST, 2010). Entretanto, nota-se na região do O<sub>1s</sub>, que existem diferentes óxidos metálicos, uma vez que na Figura 5.7o pico de O<sub>1s</sub> pode ser claramente dividido em 3 no catalisador de FeMn800°C, devido á presença das diferentes fases cristalinas, conforme apareceu também nos espectros de difração de raios-X.

**Tabela 5. 3** - Relação molar superficial Fe/Mn dos diferentes catalisadores a partir dos espectros XPS.

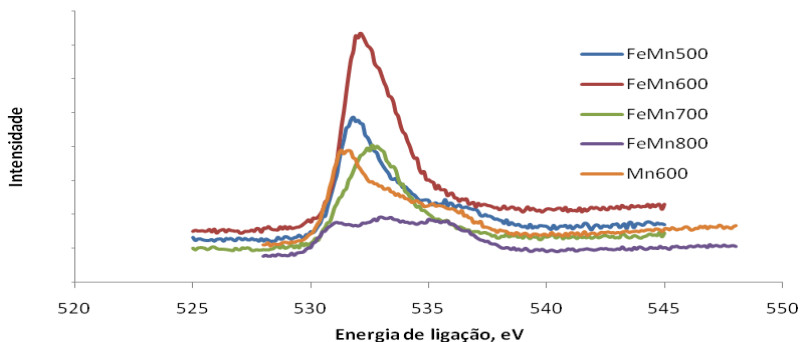
	<b>Fe: Mn</b>
FeMn600°C	1: 1,18
FeMn700°C	1: 0,74
FeMn800°C	1: 1
Fe600°C	1:0
Mn600°C	0:1



**Figura 5.5** – Espectros XPS dos diferentes catalisadores na região do Fe<sub>2p</sub> (Fe<sub>2p</sub>3/2 e Fe<sub>2p</sub>1/2))



**Figura 5.6** – Espectros XPS dos diferentes catalisadores na região do Mn<sub>2p</sub> (Mn<sub>2p</sub>3/2 e Mn<sub>2p</sub>1/2))



**Figura 5.7** – Espectros XPS dos diferentes catalisadores na região do  $O_{1s}$

## 5.2 ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO PROCION H-E7B SOBRE OS COMPÓSITOS FEMN

Na ausência de peróxido de hidrogênio e presença de catalisador sólido, corantes reativos podem ser adsorvidos na superfície dos catalisadores por mecanismos de adsorção física ou química.

Tem sido reportado que somente os catalisadores que apresentam boa capacidade de adsorção podem ser eficientes na decomposição catalítica em combinação com o peróxido de hidrogênio. Assim, neste trabalho foi primeiramente realizada uma abordagem da capacidade adsorviva deste sólido sobre o efluente sintético, composto por uma solução aquosa do corante Vermelho Procion H-E7B.

O catalisador de FeMn utilizado foi o calcinado a 600°C e o equilíbrio de adsorção do efluente sintético sobre o catalisador foi determinado em pH 6 à temperatura de 25°C.

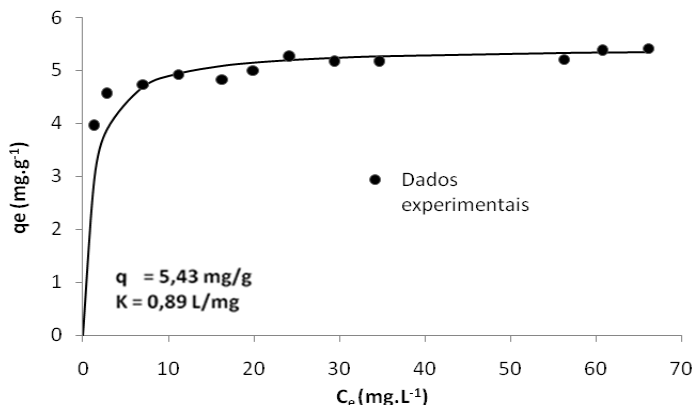
A isoterma de equilíbrio do corante sobre o catalisador FeMn 600°C, ajustou-se ao modelo de Langmuir conforme Figura 5.8. Os parâmetros do modelo são definidos pela Equação 5.1.

$$q = \frac{q_0 \cdot K_0 \cdot C_e}{1 + K_0 \cdot C_e} \quad (5.1)$$

onde  $q$  é a massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_0$  a massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente a monocamada do adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $K_0$  a constante de equilíbrio ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

A capacidade de adsorção do catalisador é baixa, quando

comparada àquela de carvões ativados. Machado (2007) encontrou uma capacidade máxima de adsorção ( $q$ ) do corante vermelho Procion H-E7B na pirita de 19,94 mg.g<sup>-1</sup>, que é um valor superior ao encontrado neste trabalho pelo catalisador de FeMn600°C ( $q=5,43$ mg.g<sup>-1</sup>.)



**Figura 5. 8** – Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante vermelho Procion H-E7B sobre o catalisador FeMn600°C. Condições experimentais: [FeMn600°C] = 1 a 5 g.L<sup>-1</sup>; temperatura = 25°C; [pH] = 6.

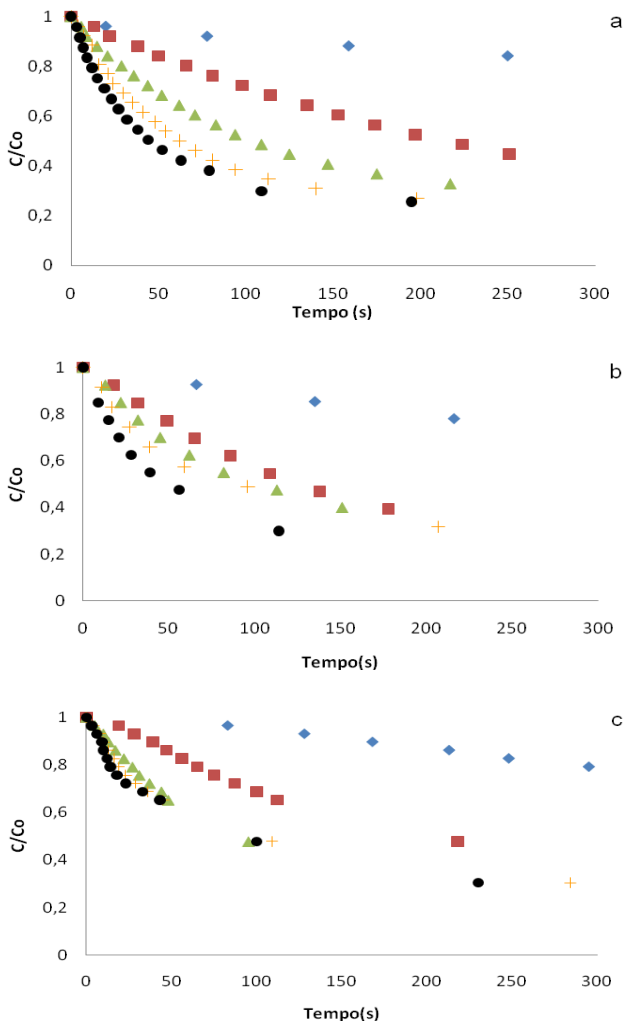
Após determinar a capacidade adsortiva do catalisador FeMn600°C, e sendo essa baixa em comparação com adsorventes convencionais, passou-se a investigar a atividade catalítica deste e dos demais sólidos para aplicações ambientais. A baixa capacidade de adsorção está relacionada à pequena extensão superficial do sólido, conforme mostrado anteriormente.

Segundo Dantas et al. (2006), a primeira etapa da peroxidação catalítica heterogênea de compostos orgânicos é a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio para formar radicais livres oxidantes (HO•, HO2•). A seguir serão apresentados os resultados da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio e em seguida, a peroxidação catalítica do corante vermelho Procion H-E7B.

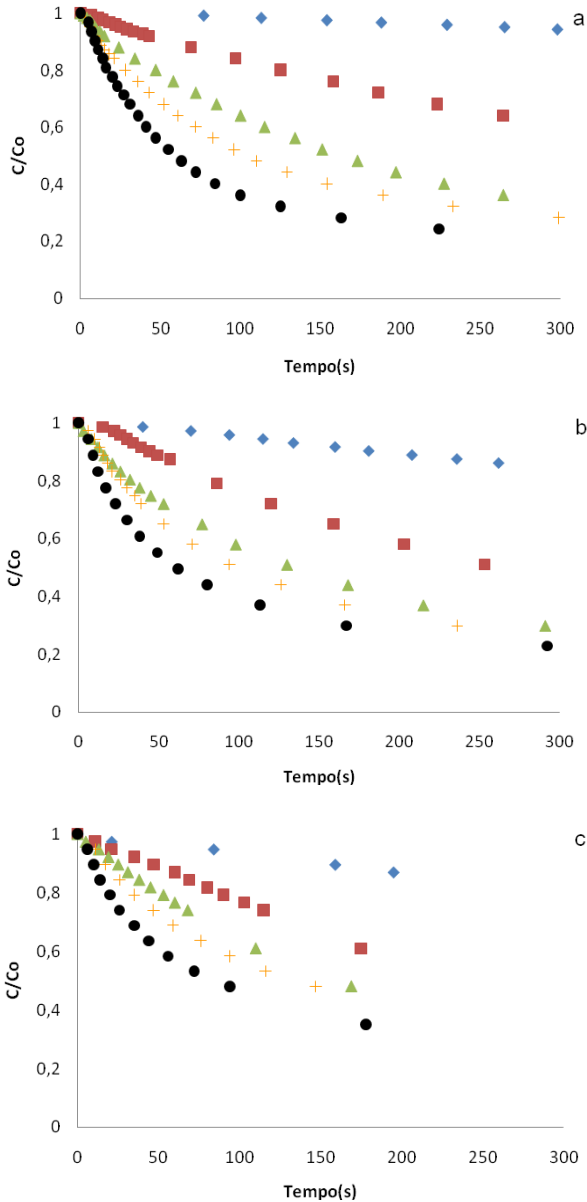
#### 5.4 DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A atividade catalítica dos sólidos foi determinada utilizando diferentes dosagens de catalisador e de peróxido de hidrogênio em pH 6,

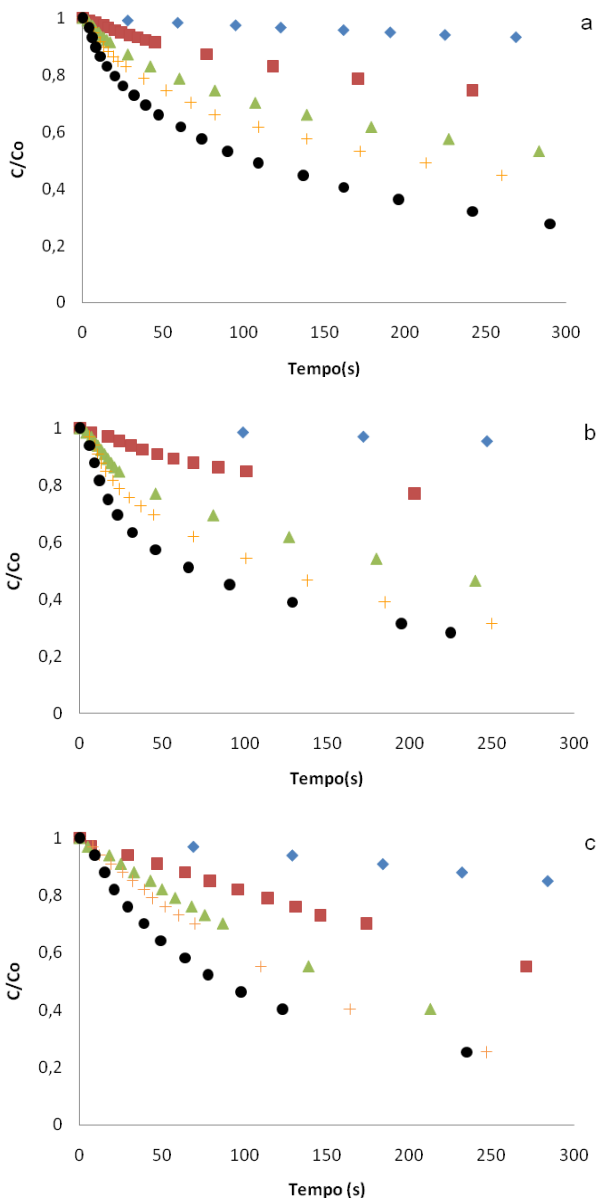
ou seja, sem ajuste da solução aquosa de peróxido de hidrogênio. As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, apresentam as cinéticas de decomposição nas temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C, respectivamente.



**Figura 5.9** - Cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio utilizando diferentes dosagens de FeMn600°C. Condições experimentais: [FeMn600°C]=  
 ◆ 0,2 g.L<sup>-1</sup>; ■ 1 g.L<sup>-1</sup>; ▲ 2 g.L<sup>-1</sup>; + 3 g.L<sup>-1</sup>; ● 4 g.L<sup>-1</sup>; [pH]=6 (a)  
 [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=700 mg.L<sup>-1</sup>; (b) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 350 mg.L<sup>-1</sup>; (c) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>= 175 mg.L<sup>-1</sup>.



**Figura 5.10** - Cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio utilizando diferentes dosagens de  $FeMn700^\circ C$ . Condições experimentais:  $[FeMn700^\circ C] =$   $\blacklozenge$  0,2 g.L<sup>-1</sup>;  $\blacksquare$  1 g.L<sup>-1</sup>;  $\blacktriangle$  2 g.L<sup>-1</sup>;  $\blackplus$  3 g.L<sup>-1</sup>;  $\bullet$  4 g.L<sup>-1</sup>; [pH]=6 (a)  $[H_2O_2]_0 = 700 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (b)  $[H_2O_2]_0 = 350 \text{ mg.L}^{-1}$ ; (c)  $[H_2O_2]_0 = 175 \text{ mg.L}^{-1}$ .



**Figura 5. 11** - Cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio utilizando diferentes dosagens de  $FeMn800^{\circ}C$ . Condições experimentais:  $[FeMn800^{\circ}C]=$   $\blacklozenge$  0,2 g.L<sup>-1</sup>;  $\blacksquare$  1 g.L<sup>-1</sup>;  $\blacktriangle$  2 g.L<sup>-1</sup>;  $\blackplus$  3 g.L<sup>-1</sup>;  $\bullet$  4 g.L<sup>-1</sup>; [pH]=6 (a)  $[H_2O_2]_0=700$  mg.L<sup>-1</sup>; (b)  $[H_2O_2]_0= 350$  mg.L<sup>-1</sup>; (c)  $[H_2O_2]_0= 175$  mg.L<sup>-1</sup>.

As curvas de decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio mostram uma rápida decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que aumenta sua velocidade conforme o aumento da dosagem do catalisador. A cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio adequou-se a equação cinética de pseudo-primeira ordem, com constante de velocidade observada (k<sub>obs</sub>) linearmente dependente da dosagem de catalisador, como mostrado na Figura 5.12.

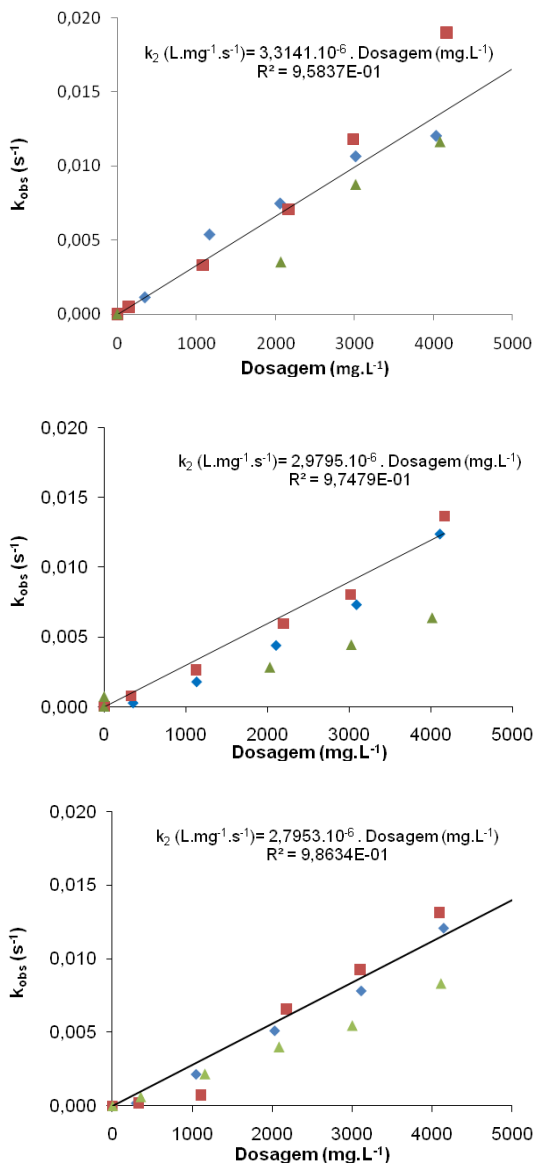
As cinéticas de decomposição do peróxido de hidrogênio estão descritas de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de peróxido de hidrogênio e de primeira ordem em relação à dosagem de catalisador, resultando na ordem global da reação = 2.

A Tabela 5.4 apresenta o catalisador FeMn600°C com constante cinética da reação global de segunda ordem (K<sub>2</sub>) igual a 3,31x10<sup>-6</sup> L.mg<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> em pH 6, ligeiramente superior aos catalisadores FeMn700°C e FeMn800°C. Este valor é também maior do que o reportado por Huang et al. (2008), para a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio com um catalisador de óxido de ferro suportado em sílica, mas inferior ao obtido por Do et al. (2009) na decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio com um catalisador de óxido de manganês comercial (Pullman, WA). A efetividade de um catalisador depende do método de preparação, que no caso dos catalisadores de FeMn é fácil, podendo ser otimizada em trabalhos futuros.

**Tabela 5. 4** - Constante de velocidade de segunda ordem da reação global de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio utilizando diferentes catalisadores, em pH próximo da neutralidade.

Catalisador	Constante de velocidade de segunda ordem (L.mg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Referência
FeMn600°C	3,31 . 10 <sup>-6</sup>	Este trabalho
FeMn700°C	2,98 . 10 <sup>-6</sup>	Este trabalho
FeMn800°C	2,80 . 10 <sup>-6</sup>	Este trabalho
Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /SiO <sub>2</sub>	6,0 . 10 <sup>-10</sup>	Huang et al., 2008
MnO <sub>2</sub>	1,47 . 10 <sup>-5</sup>	Do et al, 2009





**Figura 5. 12** – Representação da constante de velocidade de decomposição de peróxido de hidrogênio de pseudo-primeira ordem ( $k_{obs}$ ) em função da dosagem de catalisador de (a) FeMn600°C; (b) FeMn700°C; (c) FeMn800°C. Condições experimentais:  $[H_2O_2]_0 = \blacksquare$  700  $mg.L^{-1}$ ;  $\blacklozenge$  350  $mg.L^{-1}$  e  $\blacktriangle$  175  $mg.L^{-1}$ ;  $[catalisador] = 0,2; 1; 2; 3$  e  $4 g.L^{-1}$ ;  $[pH] = 6$ .

**Tabela 5. 5** - Constante de velocidade de segunda ordem da reação global de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio utilizando diferentes catalisadores, em pH próximo da neutralidade.

<b>Catalisador</b>	<b>Constante de velocidade de segunda ordem (L.mg<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
FeMn600°C	3,31 . 10 <sup>-6</sup>	Este trabalho
FeMn700°C	2,98 . 10 <sup>-6</sup>	Este trabalho
FeMn800°C	2,80 . 10 <sup>-6</sup>	Este trabalho
FexOy/SiO <sub>2</sub>	6,0 . 10 <sup>-10</sup>	Huang et al., 2008
MnO <sub>2</sub>	1,47 . 10 <sup>-5</sup>	Do et al, 2009

Testes cinéticos de decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando catalisadores simples de Fe e catalisadores de Mn foram realizados para fins de comparação com as constantes cinéticas obtidas nos catalisadores mistos de Fe e Mn.

A decomposição do peróxido de hidrogênio é ligeiramente mais rápida com o uso do catalisador FeMn600°C, sendo assim esta é a temperatura definida para o preparo dos catalisadores simples de Fe ou Mn. Na Tabela 5.5 os resultados mostraram que os catalisadores mistos de ferro e manganês possuem maior atividade catalítica do que os catalisadores simples de ferro ou manganês, sob as mesmas condições experimentais, assim como tem sido relatado por Durán et al. (2009), que a presença de pequena quantidade de ferro em óxidos de manganês, ou pequena quantidade de manganês em óxidos de ferro, resultam em maior atividade catalítica.

A Tabela 5.5 mostra também que o catalisador simples de manganês (Mn600°C) tem maior atividade catalítica do que o catalisador de ferro (Fe600°C). Como discutido por Cornell & Schwertmann (2003), este resultado é atribuído ao fato de que o catalisador de ferro foi preparado a partir de nitrato de ferro III, que durante o tratamento térmico sofreu decomposição para formar óxidos de ferro III (possivelmente hematita), enquanto o nitrato de manganês II, durante o tratamento térmico, produz óxidos de manganês nos estados de oxidação reduzidos (II e/ou III) que têm maior atividade catalítica do que óxidos metálicos com maior estado de oxidação.

**Tabela 5. 6** - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem ( $k_{obs}$ ) de decomposição de peróxido de hidrogênio utilizando diferentes catalisadores.

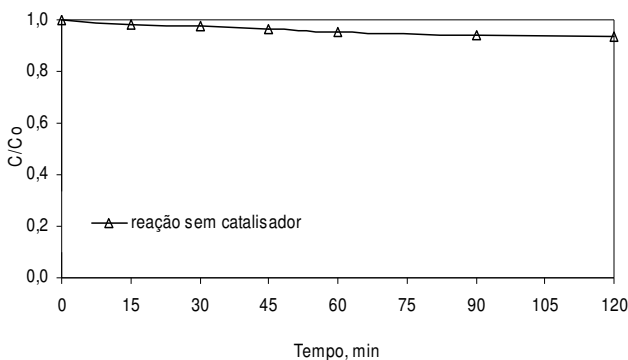
Catalisador	$k_{obs}$ ( $s^{-1}$ )
Fe600°C	$1,41 \cdot 10^{-4}$
Mn600°C	$7,37 \cdot 10^{-3}$
FeMn600°C	$1,13 \cdot 10^{-2}$

Fonte: Condições experimentais:  $[H_2O_2]_0 = 350 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{catalisador}] = 4 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[\text{pH}] = 6$ .

### 5.5 EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA ATIVIDADE CATALÍTICA - CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA MOLÉCULA DE CORANTE DO ES

A cinética de degradação da molécula de corante vermelho Procion H-E7B em solução aquosa, utilizando os catalisadores de FeMn600°C, FeMn700°C e FeMn800°C, foi medida com a concentração inicial de corante de 10ppm, dosagem de catalisador de  $4 \text{ g.L}^{-1}$  e concentração inicial de peróxido de  $68,39 \text{ mg.L}^{-1}$ , em pH 6.

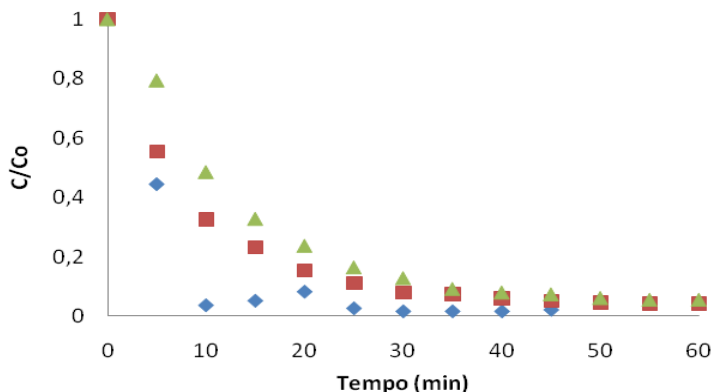
A oxidação do corante vermelho Procion H-E7B pela ação do peróxido de hidrogênio, na ausência de catalisadores e na ausência de luz foi reportada por Machado (2007) (Figura 5.13). Na faixa de concentração de peróxido de hidrogênio de 0 a  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  o corante vermelho Procion H-E7B é lentamente oxidado somente pela ação do peróxido de hidrogênio.



**Figura 5. 13** - Cinética de degradação da molécula de corante Vermelho Procion H-E7B a partir de oxidação por  $H_2O_2$  na ausência de catalisador ( $[H_2O_2]_0 = 5000 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{corante}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 3,0$ ) (Machado, 2007).

Na ausência de catalisador, a degradação da molécula de corante é muito pequena, indicando que o corante é de difícil oxidação somente pela ação deste oxidante. Moreira et al. (2002) dizem que diversos azo-corantes têm se mostrado resistentes à ação oxidante do peróxido de hidrogênio.

A cinética de degradação da molécula de corante, utilizando os diferentes catalisadores é mostrada na Figura 5.14.



**Figura 5.14** - Cinética de degradação da molécula de corante Vermelho Procion H-E7B na presença dos catalisadores  $\blacklozenge$  FeMn 600°C,  $\blacksquare$  FeMn 700°C e  $\blacktriangle$  FeMn 800°C. Condições experimentais:  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 68,39 \text{ mg.L}^{-1}$ ; [catalisador] =  $4 \text{ g.L}^{-1}$ ; [corante] =  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ; pH=6.0.

Observa-se que a degradação da molécula de corante ocorre mais rapidamente com a utilização do catalisador FeMn600°C, seguido do FeMn700°C e FeMn800°C respectivamente, de forma semelhante à atividade catalítica demonstrada para a decomposição de peróxido de hidrogênio. De acordo com os resultados de difração de raios-X, esses três catalisadores apresentam os metais ferro e manganês tanto em estados de oxidação II e III. Tem sido demonstrado por Lelis et al. (2003), que a presença dos estados de oxidação reduzidos desses metais é a principal causa da maior atividade catalítica da magnetita, em relação à hematita ou goetita, ou ainda entre os catalisadores de manganês ( $\text{MnO} > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2$ ).

Isto pode ser explicado por Lelis et al. (2003), que relataram que a presença de ferro II e III na estrutura permite a oxidação e redução reversível em um ciclo redox catalítico, garantindo maior cristalinidade ao composto, bem como estabilidade térmica e maior atividade catalítica. Já Araújo et al. (2002), dizem que o manganês, mesmo em

menor quantidade, tem sua atividade catalítica promovida pelos íons ferro favorecendo as reações de oxidação.

Em paralelo às medidas da remoção de cor, foram realizadas medidas da concentração de carbono orgânico (TOC), cujos resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.6.

**Tabela 5. 7** - Concentração de carbono orgânico total após diferentes condições de tratamento, utilizando diferentes catalisadores. Condições experimentais:  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 68,39 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{catalisador}] = 4 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[\text{corante}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 6,0$

	Concentração de carbono orgânico total ( $\text{mg.L}^{-1}$ )		
	FeMn600°C	FeMn700°C	FeMn800°C
Solução inicial	2,83	2,79	2,81
Solução inicial logo após a adição de $\text{H}_2\text{O}_2$	2,30	2,46	2,75
Solução inicial após adição de $\text{H}_2\text{O}_2$ e catalisador (0min)	0,96	1,92	2,60
Tempo de reação: 30min	0,60	1,67	2,46
Tempo de reação: 60 min	0,54	1,67	2,36
Tempo de reação: 90 min	0,56	1,61	2,06

Nota-se que o catalisador FeMn600°C decompõe a matéria orgânica mais rapidamente, seguido dos catalisadores FeMn700°C e FeMn800°C, respectivamente. O uso do catalisador FeMn600°C conduziu a 80,2% de conversão do carbono orgânico total em gás carbônico. Os catalisadores FeMn700°C e FeMn800°C resultaram em conversões de 42,3% e 26,7% respectivamente. Este resultado denota que a degradação da molécula de corante ocorre em maior extensão do que a remoção de carbono orgânico total, indicando que subprodutos orgânicos podem persistir na solução aquosa, mesmo após a completa degradação da molécula de corante.

#### 5.4.1 Efeito da dosagem do catalisador na cinética de degradação da molécula de corante do ES

Os testes realizados anteriormente demonstraram que o catalisador FeMn600°C tem atividade catalítica superior tanto para a decomposição de peróxido de hidrogênio, quanto para a degradação da molécula de corante e decomposição de matéria orgânica. A Tabela 5.7 apresenta dez testes realizados, variando-se dosagem de catalisador (1 g.L<sup>-1</sup>, 2 g.L<sup>-1</sup>, 3 g.L<sup>-1</sup> e 4 g.L<sup>-1</sup>), concentração de corante (10 mg.L<sup>-1</sup>, 20 mg.L<sup>-1</sup>, 30 mg.L<sup>-1</sup>, 40 mg.L<sup>-1</sup>, 50 mg.L<sup>-1</sup>, 60 mg.L<sup>-1</sup>, 70 mg.L<sup>-1</sup> e 80 mg.L<sup>-1</sup>), mantendo-se a concentração de peróxido de hidrogênio em 68,36 g.L<sup>-1</sup> e pH 6).

Para diferentes dosagens de catalisador, quanto maior o uso deste na reação, maior a sua constante de velocidade e, portanto, mais rápida a degradação da molécula de corante. Dantas et al. (2006) demonstraram que a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio para formar radicais hidroxil aumenta linearmente com o aumento da concentração do catalisador de óxido de ferro/carvão.

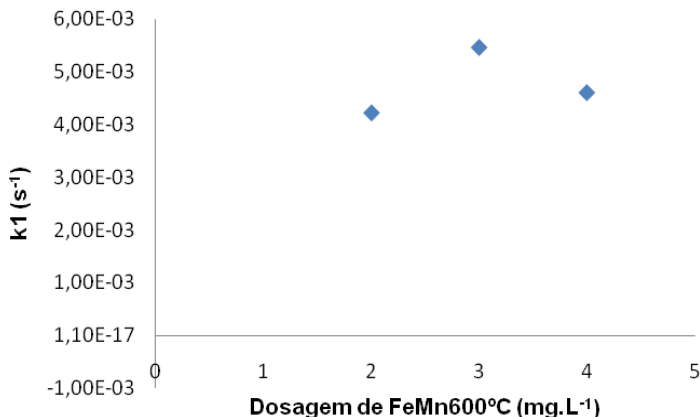
A partir dos dados de capacidade máxima de adsorção, para a concentração inicial de corante de 80 mg.L<sup>-1</sup> e as diferentes dosagens de catalisador, é esperado que o decaimento máximo da concentração de corante atinja 69,30; 64,0 e 58,71 mg.L<sup>-1</sup>, para as dosagens utilizadas de 2, 3 e 4 g.L<sup>-1</sup> de catalisador FeMn600°C, respectivamente. Entretanto, foi observado que a degradação da molécula de corante é completa ao final de 1 hora, indicando que a contribuição da adsorção é muito pequena, conforme observado na Figura 5.14.

A partir dos resultados da Tabela 5.7 e Figura 5.15, observa-se que o aumento da dosagem de catalisador de 2 para 4 g.L<sup>-1</sup>, praticamente não altera a velocidade de degradação da molécula de corante. É possível que a adsorção e posterior decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio possa competir com a adsorção do corante, conduzindo a reação superficial entre os radicais livres produzidos da decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com as moléculas do corante adsorvidos na fase sólida. Possivelmente, para aumentar a velocidade de decomposição do corante, seria necessário que o aumento da dosagem de catalisador fosse acompanhado do aumento em igual proporção da concentração de peróxido de hidrogênio, de forma a produzir proporcionalmente mais radicais livres.

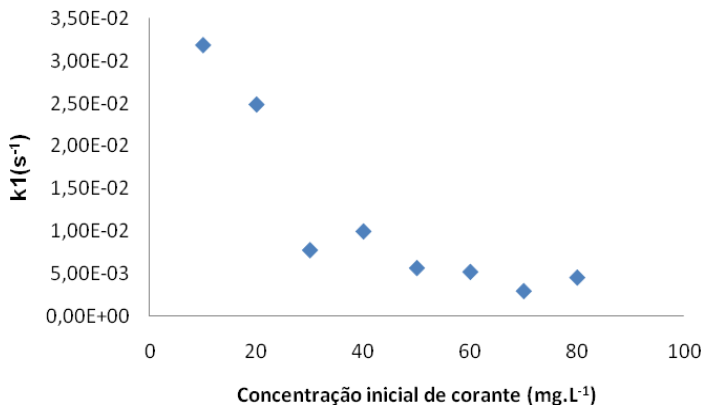
**Tabela 5. 8** - Cinética de degradação da molécula de corante da solução aquosa de corante vermelho Procion H-E7B utilizando o catalisador FeMn600°C, concentração inicial de peróxido de hidrogênio 68,36 mg.L<sup>-1</sup> e pH 6.

Dosagem de catalisador (g.L <sup>-1</sup> )	Concentração inicial de corante (mg.L <sup>-1</sup> )	k1 (s <sup>-1</sup> )
4	10	31,87 . 10 <sup>-3</sup>
	20	24,91 . 10 <sup>-3</sup>
	30	7,82 . 10 <sup>-3</sup>
	40	10,62 . 10 <sup>-3</sup>
	50	5,73 . 10 <sup>-3</sup>
	60	5,27 . 10 <sup>-3</sup>
	70	3,02 . 10 <sup>-3</sup>
3	80	4,61 . 10 <sup>-3</sup>
	80	5,46 . 10 <sup>-3</sup>
2	80	4,23 . 10 <sup>-3</sup>

A Figura 5.16 e Tabela 5.7 indicam que para uma dada dosagem de catalisador (4 g.L-1) e concentração inicial de peróxido de hidrogênio (68,37 mg.L-1), a velocidade de degradação da molécula de corante diminui com o aumento da concentração do corante até atingir um valor constante para concentrações maiores que 40 mg.L-1. Como discutido anteriormente, a reação superficial entre as moléculas do corante adsorvidos e as moléculas de peróxido de hidrogênio/radicais livres ocorre preferencialmente na superfície do sólido. Enquanto a superfície do catalisador não estiver completamente coberta por uma monocamada de moléculas de corante adsorvidos (baixas concentrações), o peróxido de hidrogênio pode ser preferencialmente adsorvido e então decomposto em radicais livres, que reagem com as moléculas do corante na fase sólida, liberando os sítios para posterior adsorção de corante, dando continuidade à reação.



**Figura 5. 15** - Cinética de degradação da molécula de corante Vermelho Procion H-E7B na presença do catalisador FeMn600°C. Condições experimentais:  $[H_2O_2]_0 = 68,39 \text{ mg.L}^{-1}$ ; [catalisador] = 2; 3 e 4  $\text{g.L}^{-1}$ ; [corante] = 80  $\text{mg.L}^{-1}$ ; pH=6.0.



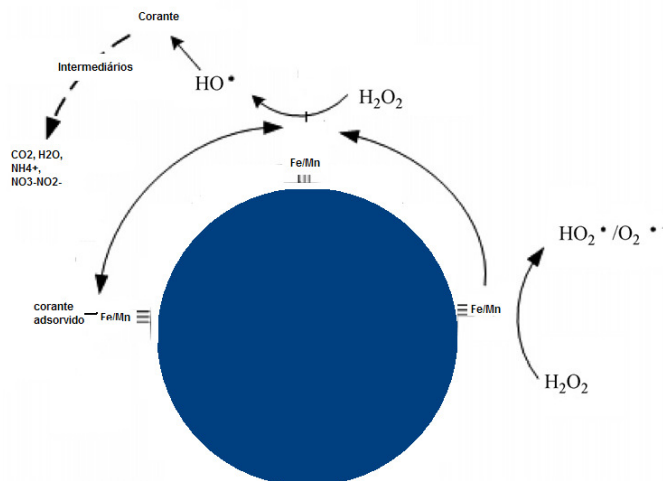
**Figura 5. 16** - Cinética de degradação da molécula de corante Vermelho Procion H-E7B na presença do catalisador FeMn600°C. Condições experimentais:  $[H_2O_2]_0 = 68,39 \text{ mg.L}^{-1}$ ; [catalisador] = 4  $\text{g.L}^{-1}$ ; [corante] = 10 a 80  $\text{mg.L}^{-1}$ ; pH=6.0.

Para Malik e Saha (2003) e Tang e Chen (1996), À medida que aumenta a concentração de corante na fase líquida, a cobertura superficial do sólido pelas moléculas do corante aumenta, e isto poderia



contribuir para diminuição da adsorção do  $\text{H}_2\text{O}_2$  devido ao efeito competitivo, resultando então em diminuição da constante de velocidade da degradação da molécula de corante.

A Figura 5.17 ilustra esquematicamente os caminhos de reação superficial, onde o peróxido de hidrogênio se adsorve e se decompõe, e onde ocorre adsorção do corante, de forma análoga à proposta por Huang et al. (2008).



**Figura 5. 17** – Esquema das etapas de reação superficial de decomposição do corante

É importante ressaltar que todos os fenômenos de adsorção e reação, que provocam a degradação da molécula de corante da solução aquosa ocorrem na superfície, ou seja, as reações homogêneas em fase líquida podem também ocorrer pelas possíveis reações de oxidação em fase homogênea que seriam provocadas pela lixiviação da fase metálica para a solução aquosa.

## 6 CONCLUSÕES

Conclui-se através do presente trabalho que os catalisadores mistos de ferro e manganês, sintetizados em laboratório, apresentam atividade catalítica apreciável na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio e na degradação da molécula de corante do efluente sintético.

O catalisador FeMn600°C mostrou ser ligeiramente mais eficaz do que os catalisadores FeMn700°C e FeMn800°C, na decomposição de peróxido de hidrogênio, degradação da molécula de corante vermelho Procion H-E7B e decomposição da matéria orgânica.

A seguir apresentam-se as seguintes conclusões:

- As análises de caracterização mostraram que os catalisadores são constituídos principalmente de: goetita e magnetita para FeMn600°C; hematita e bixbyita para FeMn700°C; magnetita e óxidos de manganês para FeMn800°C. A análise morfológica denota a predominância de formas ligeiramente arredondas, com tamanho de partículas inferior a 1µm. Todos os catalisadores possuem baixa área superficial, pequeno volume de microporos e ponto de carga zero = 6;
- A capacidade de adsorção do catalisador FeMn600°C é baixa, podendo-se admitir que o processo principal é o de decomposição, frente ao de adsorção e apresenta isoterma de equilíbrio de adsorção ajustada ao modelo de Langmuir;
- As cinéticas de decomposição do peróxido de hidrogênio são descritas de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de peróxido de hidrogênio e em relação à dosagem de catalisador.
- As cinéticas de decomposição do peróxido de hidrogênio mostraram que os catalisadores mistos de ferro e manganês possuem maior atividade catalítica do que os catalisadores simples de ferro ou manganês, sob as mesmas condições experimentais;
- O catalisador FeMn600°C apresentou constante cinética de segunda ordem igual a  $3,31 \times 10^{-6} \text{ L.mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , ligeiramente maior do que a dos catalisadores FeMn700°C e FeMn800°C, com constantes cinéticas iguais a  $2,98 \times 10^{-6}$  e  $2,8 \times 10^{-6} \text{ L.mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , respectivamente;
- As cinéticas de degradação da molécula de corante vermelho Procion H-E7B demonstraram ter comportamento semelhante à

decomposição de peróxido de hidrogênio. Observou-se que a degradação da molécula de corante ocorre mais rapidamente com a utilização do catalisador FeMn600°C, seguido do FeMn 700°C e FeMn 800°C;

- As medidas de TOC mostraram semelhante comportamento às cinéticas de decomposição de peróxido de hidrogênio e degradação da molécula de corante. O catalisador FeMn 600°C conduziu a 80,2% de conversão do carbono orgânico total em gás carbônico. Os catalisadores FeMn 700°C e FeMn 800°C resultaram em conversões de 42,3% e 26,7%, respectivamente;
- Cinéticas de degradação da molécula de corante vermelho Procion H-E7B mostraram que o aumento da dosagem de catalisador FeMn600°C de 2 para 4 g.L<sup>-1</sup>, praticamente não altera a velocidade de degradação da molécula de corante;
- Cinéticas de degradação da molécula de corante vermelho Procion H-E7B indicam que para uma dada dosagem de catalisador FeMn600°C (4 g.L<sup>-1</sup>) e concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 68,37 mg.L<sup>-1</sup>, a velocidade de degradação da molécula de corante diminui com o aumento da concentração do corante até atingir um valor constante para concentrações maiores que 40 mg.L<sup>-1</sup>, denotando efeito competitivo, resultando então em diminuição da constante de velocidade da degradação da molécula de corante.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência da razão Fe/Mn de forma a definir o(s) tipo(s) de sítios ativos de oxidação.
- Avaliar o efeito do pH e a possibilidade de ocorrência simultânea de reações homogêneas e heterogêneas devido à lixiviação da fase metálica para a solução aquosa;
- Avaliar a especiação dos estados de oxidação de ferro e manganês, utilizando espectroscopia Mössbauer;
- Otimizar as relações catalisador:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: corante, de forma a permitir a maior mineralização com mínimo consumo de peróxido de hidrogênio.

## REFERÊNCIAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil, disponível em: <www.abit.org.br.> Acesso em: 15 jan. 2010.

ADÁN, C.; CARBAJO J.; BAHAMONTE A.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. Phenol photodegradation with oxygen and hydrogen peroxide over TiO<sub>2</sub> and Fe-doped TiO<sub>2</sub>. **Catalysis Today**, n.143, p.247-252, 2009.

AFSSA, **Agency Française de Securite Sanitaire des Aliments**. Sessions 2004-AS-0236 and 2005-AS-0005, 2005.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebatch effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>3</sub>/UV-A process. **Water Research**, n.36, p.1143–1145, 2002.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n.5, p.818–824, 2004.

ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R.A. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 26, p. 4691-4698, 2002.

ARAÚJO, R.N. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Fenton e foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas/SP, 2002.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. **Avaliação do mecanismo de troca iônica de cromo em sistemas zeolíticos**. Tese (Doutorado em Química). Curso de Pós-Graduação em Química, UEM, Maringá/ PR, 2005.

BATES, H. G. C.; URI N. J. **Amer. Chem. Soc.**, n. 75, p.2754, 1953.

BENJAMIN M. M., BAILEY R.P.; BENNETT T.E.; CHANG Y.J.; LI C.W.; EDWARDS M.A.; ANDERSON P.R. **Granular media for removing contaminants from water and methods for making the**

same. USP Patent 5,369,072. November 29, 1994.

BOLLYKY, L. J.; SILER, J. Removal of tributyl phosphate from aqueous solution by advanced ozone oxidation methods. **Proceedings of the Ninth Ozone World Congress**, June, p. 3–9, New York, USA, 1989.

CAVALCANTE, A.M. **Técnicas Oxidativas para a Remoção do Teor de Matéria Orgânica de uma Corrente de Soda Exausta de Refinaria de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

CHENG F. Y.; SU C. H.; YANG Y. S.; YEH C. S.; TSAI C. Y.; WU C. L.; WU M. T. Characterization of aqueous dispersions of Fe(3)O(4) nanoparticles and their biomedical applications. **Biomater** n. 26, p. 729-38, 2005.

COLLINS, A. G.; GRASSO, D.; FARVARDIN, M. R. Evaluating preozonation as an aid to coagulation-flocculation processes. **Proceedings of Ninth Ozone World Congress**, June 3-9, New York, USA, 1989.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides**. Weinheim-VHC: New York, p. 665, 2003.

DALLAGO R.; DOMENECH F.; REOLON J.; LUCCIO M.; EGUES S. Estudo da degradação fotocatalítica de dimetil dissulfeto: avaliação estatístico do efeito do pH da temperatura e concentração do contaminante orgânico. **Química Nova**, v. 32, n. 2, 2009.

DANTAS, T.L.P. **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2005.

DANTAS, T.L.P.; MENDONÇA, V.P.; JOSÉ, H.J.; RODRIGUES, A. E.; MOREIRA, R.F.P.M. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, p. 77-82, 2006.

DO S.; BATCHELOR B.; LEE H.; KONG S. Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): Kinetics, intermediates, and mechanism. **Chemosphere**, n. 75, p. 8-12, 2009.

DURÁN F.; BARBERO B.; CADÚS L. Iron manganese mixed oxide catalysts for the combustion of VOCs. Influence of the Fe: Mn atomic ratio and the calcinations temperature. **Anais do 15º Brazilian Congress on Catalysis**, p. 56, 2009.

EPA US. Field applications of in situ remediation technologies: chemical oxidation. Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, DC, US, p. 1–31, 1998.

ESPLUGAS, S.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation process for phenol degradation. **Water Research**. v. 36, p. 1034-1042, 2002.

EVGENIDOU, E.; KONSTANTINOY, I.; FYTIANOS, K.; POULIO, I. Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Research**, n.41, p.2015–2027, 2007.

FALLMANN H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catalysis Today**, n.54, p.309–319, 1999.

FAN, H.J.; SHU, H.Y.; TAJIMA, K. Descolorization of acid black by the FeGAC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, **Journal of Hazardous Materials**, v. B128, p.192-200, 2006.

FARIA, P.C.C.; ÓRFÃO, J.J.M; PEREIRA, M.F.R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, p. 2043-2052, 2004.

FERRADON M. **Mixed Metal Oxide – Noble Metal Catalysts for Total Oxidation of Volatile Organic Compounds and Carbon Monoxide**. PhD thesis, KTH - Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2001.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 892 p., 2002.

FORTUNITY A.; FONT J. Fabregat A, Applied Catalysis B **Environmental**, n. 19, p.165, 1998.

GEMEAY A.H.; EL-SHARKAWY R.G.; MANSOUR I.A.; ZAKI A.B. Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites and their catalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 308, p. 385–394, 2007.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; FERNANDÉZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **Chemosphere**, n. 50, p.71–78, 2003.

GIL A.; GANDÍA L.M.; KORILI S.A. Effect of the temperature of calcination on the catalytic performance of manganese- and samarium-manganese-based oxides in the complete oxidation of acetona. **Applied Catalysis A: General**, n.274, p.229-235, 2004.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research** , n.8, p.501–551(2004a).

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research** , n. 8, p.553–597, 2004b.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen Peroxide photolysis, Fenton reagent ah photo-Fenton for degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, n. 46, p.913–922, 2002.

GOULD, J. P.; ULIRSCH, G. V. Development of a structure based predictive model for overall ozonation kinetics of nitrophenols. **Proceedings of Ninth Ozone World Congress**, June, 3 – 9, New York, USA, 1989.

HABER, F.; WEISS, J. Proc. Royal Soc. **London**, n. 147, p. 332, 1934.

HAN, Y.; QUAN, X.; CHEN, S.; WANG, S.;ZHANG, Y. Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations.



**Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3075–3081, 2007.

HUANG H.; LU M.; CHEN J. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Wat. Res.**, v. 35, n. 9, p. 2291-2299, 2000.

HUANG C-P.; HUANG Y-H. Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides/mineralization of benzene sulfonic Acid (BSA). **Applied Catalysis A: General**, n. 346, p. 140-148, 2008.

HUANG C.; HUANG Y.; CHENG H.; HUANG Y. Kinetic study of an immobilized iron oxide for catalytic degradation of azo dye reactive black B with catalytic decomposition of hydrogen peroxide. **Catalysis Communications**, n. 10, p. 561-566, 2009.

KANG, Y.W.; HWANG, K.Y. Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research**, v. 34, p. 2786-2790, 2000.

KASPRZYK-HORDERN B.; ZIOLEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 46, p.639–669, 2003.

KOLTHOFF, I. M. **Chem. Weekblad**, p. 17-197, 1920.

KOSMULSKI, M.; DURAND-VIDAL, S.; MACZKA, E. J. B. R. J. **Colloid Interface Sci.**, n. 271, p. 261, 2004.

KWAN, W.P. **Kinetics of the Fe(III) initiated decomposition of hydrogen peroxide**: Experimental and model results. PhD Thesis, MIT, USA, 2003.

KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N., YOON, J. Characteristics of *p*chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 33, p. 2110-2119, 1999.

LEGRINI, I. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LELIS, M. F. F. **Ferritas dopadas com Níquel ou Cobalto. Síntese, Caracterização e Ação Catalítica na Oxidação do Monóxido de Carbono.** Tese – Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.

LIN, S. H.; PENG, C. F. Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. **Journal of Environmental Science Health**, n. 30, p.89–101, 1995.

LIN, S.H; CHEN M.L. Combined ozonation and ion exchange treatment of textile wastewater effluents. **Journal Environmental Science Health**, v. A23(7), p. 1999-2010, 1997.

LÓPEZ-LÓPEZ, A.; PIC, J.; BENBELKACEM, H.; DEBELLEFONTAINE, H. Influence of tbutanol and of pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process. **Chemical Engineering and Processing**, n.46, p.649–655, 2007.

MACHADO, L.L. **Utilização de Compósito de Carvão/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pirita como Catalisadores da Peroxidação de Efluentes Têxteis.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2007.

MALIK, P. K.; SAHA, S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 241-250, 2003.

MAMBRIM FILHO, O. **Estudos cinéticos das reações de compostos modelos de lignina com peróxido de hidrogênio.** Tese (Doutorado em Ciências). Curso de Pós-Graduação em Química, UNICAMP, Campinas, 1999.

MANTZAVINOS D.; HELLEMBRAND R.; LIVINGSTON A. G.; Metcalf IS. **Applied Catalysis B Environmental**, n.1, p.379, 1999.

MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI K. A.; BRAZ A. D.; FERNANDSE J. R. Peróxido de Hidrogênio: Importância de Determinação. **Química Têxtil**, v. 26, p. 373-380, 2003.

MCKAY, G.; BLAIR, H. S.; GARDNER, J. R. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. **Journal of applied Polymer Science**,

v.27, p.3043-3057, 1982.

MELO-FILHO, L. C. **Avaliação da ozonização como pré ou pós-tratamento à filtração direta descendente na remoção de cianobactérias e saxitoxinas.** Florianópolis, Santa Catarina. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

MISHRA, G.; TRIPATHY, M. Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. **Colourage**, p. 35-38, 1993.

MOREIRA, R. F. P. M.; SAUER, T.; NETO, G.; JOSÉ, H. J. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, n.149, p.147-154, 2002.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

O'NEILL, H. F.; HAWKES D.; LOURENÇO N.; PINHEIRO H.; DELEÉ W. Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, n. 74, p. 1009-1018, 1999.

PEELL R.G.; BENEDEK, A.; CROWE, C.M. Branched pore kinetic model for activated carbon adsorption. **AIChE Journal**, v.27, p. 26-32, 1981.

PELUSO M.A.; GAMBARO L.A.; PRONSATO E.; GAZZOLI D.; THOMAS H.J.; SAMBETH J.E. Synthesis and catalytic activity of manganese dioxide (type OMS-2) for the abatement of oxygenated VOCs. **Catal. Today**, n.133, p.487-492, 2008.

PINTAR A. Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. **Catalysis Today**, n. 77, p. 451-465, 2003.

POZAS R.; OCAÑA M.; MORALES M.; TARTAJ P.; NUÑEZ N.; SERNA C. Synthesis of acicular Fe-Co nanoparticles and the effect of Al addition on their magnetic properties. **Nanotechnology**, n. 15, p. S190-S196, 2004.

QU, J.; GE, J. Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 47, p. 133-140, 2004.

RODRIGUEZ, M.; KIRCHNER, A.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene. **Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry**, n.133, p.123–127, 2000.

ROTT U.; MINKE R. Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. **Wat. Sci. Technol.**, n. 40, p.137-144, 1999.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2002.

SAWYER, D. T.; SOBKOWIAK, A.; MATSUSHITA, T. **Acc. Chem. Res**, n. 29, p. 409, 1996.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. **Madison, Soil Science Society of America**, p.379-438, 1989.

SHAHEEN W. M.; SELIM M. M. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of pure and mixed manganese carbonate and basic copper carbonate. **Termochimica Acta**, n. 322, p. 117-128, 1998.

SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. Rio de Janeiro. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ, 2006.

STOBBE E. R.; de BOER B. A.; GEUS J. W. The reduction and behaviour of manganese oxides. **Catalysis Today**, v. 47, p. 161-167, 1999.

TAMBOSI, J. L. **Remediação de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose por Processos Oxidativos Avançados e Coagulação Férrica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2005.

TANG W.; CHEN R. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/iron powder system. **Chemosphere**, v. 32, n. 5, 947-958, 1996.

TEIXEIRA, C. P.; JARDIM, A. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos. Caderno temático**, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**. Charles Griffin & Company Ltda, 5 ed. London., 1975.

WANG N.; ZHU L.; WANG M.; WANG D.; TANG H. Sono-enhanced degradation of dye pollutants with the use of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activated by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as peroxidase mimetic. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 17, p. 78-83, 2010.

WOLD A. Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>. **Chem. Mater.**, v. 5, n. 3, p. 280-283, 1993.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Hydroxyl radicals formation in aqueous reactions (pH3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. **Environ. Sci. Technol.**, n. 26, p. 313-319, 1992.

ZHANG, W.; YANG, Z.; WANG, X.; ZHANG, Y.; WEN, X.; YANG, S. Large-scale synthesis of β-MnO<sub>2</sub> nanorods and their rapid and efficient catalytic oxidation of methylene blue dye. **Catalysis Communications**, n. 7, p. 408-412, 2006.