



**RONALDO MAISON MARTINS COSTA**

**ESTUDO CATALÍTICO DO PROCESSO FENTON  
HETEROGÊNEO UTILIZANDO MAGNETITA ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) COMO  
CATALISADOR NA DEGRADAÇÃO DO POLUENTE  
IRGAROL**

**RONALDO MAISON MARTINS COSTA**

**ESTUDO CATALÍTICO DO PROCESSO FENTON  
HETEROGÊNEO UTILIZANDO MAGNETITA (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) COMO  
CATALISADOR NA DEGRADAÇÃO DO POLUENTE  
IRGAROL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento

São Luís  
2019

Costa, Ronaldo Maison Martins.

ESTUDO CATALÍTICO DO PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO  
UTILIZANDO MAGNETITA  $Fe_3O_4$  COMO CATALISADOR NA DEGRADAÇÃO  
DO POLUENTE IRGAROL / Ronaldo Maison Martins Costa. -  
2019.

61 p.

Orientador(a): Ulisses Magalhães Nascimento.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do  
Maranhão, São Luís, 2019.

1. Foto- Fenton Heterogêneo. 2. Irgarol 1051. 3.  
Poluente. 4. Processo Fenton. 5. Processos Oxidativos  
Avançados. I. Nascimento, Ulisses Magalhães. II. Título.

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento  
Orientador – DETEQ/CCET/UFMA

---

Prof. Dr. Harvey Alexander Villa Vélez  
COEQ/CCET/UFMA

---

Paulo Afonso Freitas Diniz  
DAQ/IFMA

**19 de dezembro de 2019**

**DADOS CURRICULARES****Ronaldo Maison Martins Costa**

**NASCIMENTO** 23/12/1994 – SÃO LUÍS / MA

**FILIAÇÃO** Nivaldo Abreu Costa  
Rosinalva Silveira Martins

**2015/2020** Curso de Graduação  
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho a minha mãe e ao meu pai, que sempre acreditaram no meu potencial e me apoiaram apesar das dificuldades.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a minha família, principalmente minha mãe Rosinalva Silveira, meu pai Nivaldo Abreu, meu irmão Marcos Alister e minha irmã Jainny Nayara por sempre me apoiarem e me ajudarem com qualquer dificuldade que tive ao longo do curso.

A Katherine Nogueira, por estar comigo nos momentos bons e ruins, meu pilar mais forte de apoio, incentivo e que sempre esteve me ajudando a realizar meus objetivos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento, por sua orientação e auxílio nas dificuldades que surgiram ao escrever a monografia.

A Amanda Pessoa por ter me apresentado e mostrado a minha afinidade com a engenharia química e me incentivado a cursá-la.

Aos meus amigos Emilio Emerson, Julles Mitoura, Nathalia Cristina, e Vinicius Almeida que desde o primeiro período estiveram presentes me ajudando e trocando experiências, também sendo fonte contínua de apoio e incentivo.

A Hugo Azevedo, Jackson Rodrigo, Jefferson Mendes e Leandro de Moura meus amigos de infância que sempre estiveram comigo.

A Antônio Azevedo, Déborah Portugal e João Geraldo, amigos insubstituíveis que tive a sorte de conhecer desde a época do pré-vestibular.

A Andressa Sousa, Barbara Paixão, Cairo Rafael, Demétrio Marques, Luzidelma Rocha, Neuzivette Abecassis, Vanessa Sousa, dentre outros amigos e colegas que conheci na UFMA e que me proporcionaram apoio e amizade.

A Paulo Diniz que me norteou e ajudou para o entendimento da campanha experimental e dúvidas que surgiram ao longo da pesquisa.

As pessoas do NARP, principalmente Andressa Castro e o professor Paulo Brasil por me acudirem e me auxiliarem quando precisei.

Aos professores da UFMA em geral que tive a oportunidade de conhecer, onde pude aprender e me desenvolver ao longo de toda essa caminhada acadêmica.

“O que eu procuro não são caminhos mais fáceis,  
mas um jeito de andar pelos difíceis”

*Uzumaki Naruto*



COSTA, R. M. M. Estudo catalítico do processo fenton heterogêneo utilizando magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como catalisador na degradação do poluente irgarol. 2019. 61. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

## RESUMO

Os Processos oxidativos avançados (POA's) são processos baseados na geração de radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) espécies altamente reativas que degradam os poluentes orgânicos em compostos menos complexos, podendo mineralizá-los completamente, convertendo-os em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Dentre os POA's, as reações tipo Fenton são as mais promissoras devido ao seu alto rendimento reacional, baixo custo de tratamento e facilidade na manutenção e operação. Esse sistema utiliza óxidos de ferro como catalisadores sólidos, que, em combinação com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), promovem a oxidação da matéria orgânica. O objetivo deste trabalho é analisar o comportamento do óxido de ferro magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como catalisador visando a degradação do poluente Irgarol em uma reação fenton heterogêneo com uma solução preparada em laboratório. Através de um planejamento fatorial  $2^3$ , analisou-se três parâmetros do processo: pH, concentração do catalisador a razão  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ . Foi possível determinar a porcentagem do  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual através do método do vanadato. Verificou-se a eficiência do catalisador pelos métodos de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) onde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresentou atividade fotocatalítica e melhor eficiência na degradação da tinta anti-incrustante irgarol sob condições básicas (pH = 9.0), com concentração de catalisador de  $0,075 \text{ g L}^{-1}$  e Razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^*$  1:1, degradando o poluente em 92,49%.

**Palavras-chave:** Processo Fenton. Processos Oxidativos Avançados. Irgarol 1051.

COSTA, R. M. M. Catalytic study of the heterogeneous Fenton process using magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) as catalyst in the degradation of Irgarol pollutant. 2019. 61. Conclusion Paper of the Chemical Engineering Course of the Center of Exact Sciences and Technology of the Federal University of Maranhão, São Luís, 2019.

### ABSTRACT

Advanced oxidative processes (AOP's) are based on the generation of hydroxyl radical ( $\bullet\text{OH}$ ), highly reactive species that can degrade organic pollutants into less complex compounds and are able to completely mineralize them into  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . Among the AOP's, Fenton-type reactions are the most promising due to their high reaction yield, low treatment cost and ease of maintenance and operation. This system uses iron oxides as solid catalysts, which, in combination with hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), promote the oxidation of organic matter. The objective of this work is to analyse the behaviour of iron oxide magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) as a catalyst aiming the degradation of the pollutant Irgarol in a heterogeneous Fenton reaction with a solution prepared in laboratory. Through a factorial design  $2^3$ , three process parameters were analysed: pH, catalyst concentration and the  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{3+}]$  ratio. It was possible to determine the percentage of residual  $\text{H}_2\text{O}_2$  through the vanadate method. The catalyst efficiency was verified by high performance liquid chromatography (HPLC) methods where  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  showed photocatalytic activity and better degradation efficiency of Irgarol antifouling paint under basic conditions (pH = 9.0), with catalyst concentration of  $0.075 \text{ g. L}^{-1}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^*$  Ratio of 1:1, degrading the pollutant by 92.49%.

**Keywords:** Fenton Process. Advanced Oxidative Processes. Irgarol 1051.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 – Estrutura química do biocida anti-incrustante Irgarol 1051. ....	07
Figura 2 – Irgarol e seu principal produto de transformação M1, formado pela desalquilação da molécula.....	08
Figura 3 – Esquema representativo simplificado dos processos oxidativos avançados.....	09
Figura 4 – Representação de reações Fenton homogêneas e heterogênea catalisada por formas minerais de ferro. ....	16
Figura 5 – Estrutura cristalina da magnetita.....	17
Figura 6 – Banho ultrassônico utilizado no procedimento experimental. ....	25
Figura 7 – pHmetros e agitador magnético utilizados no procedimento experimental.....	26
Figura 8 – Fotoreator e sistema de refrigeração utilizados no experimento.....	26
Figura 9 – Sistema de filtração e espectrofotômetro utilizados no experimento.....	27
Figura 10 – Sistema de análise CLAE utilizados no experimento.....	27
Figura 11 – Microscopia Eletrônica de varredura de aglomerado de partículas de magnetita.....	29
Figura 12 – Variação da mobilidade eletroforética com pH da amostra de magnetita. ....	30
Figura 13 – Curva de calibração do peróxido residual.....	32
Figura 14 – Percentual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual em cada solução após degradação.....	33
Figura 15 – Curva de calibração do irgarol. ....	34
Figura 16 – Percentual do poluente irgarol em cada solução após degradação.....	35
Figura 17 – Comportamento das moléculas de irgarol.....	35
Figura 18 – Pareto dos efeitos das variáveis independentes e sua interação no percentual de degradação do irgarol.....	36
Figura 19 – Gráficos de interação das variáveis relacionados a degradação do irgarol.....	37

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Grupo de 16 biocidas homologados pela IMO para utilização em tintas anti-incrustantes.....	06
Tabela 2 – Principais tipos de processos oxidativos avançados.....	10
Tabela 3 – Valores do potencial padrão de redução ( $E^{\circ}$ ) de espécies oxidantes.....	11
Tabela 4 – Alguns compostos não oxidados pelo reagente de Fenton.....	12
Tabela 5 – Lista de principais minerais de ferro.....	15
Tabela 6 – Variáveis estudadas para a degradação do poluente.....	22
Tabela 7 – Condições codificadas no plano fatorial $2^3$ .....	23
Tabela 8 – Dados para plotar a curva de calibração do $H_2O_2$ .....	31
Tabela 09 – Valores calculados para determinação de $H_2O_2$ residual.....	32
Tabela 10 – Valores calculados para determinação de irgarol degradado.....	34

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C<sub>1</sub> – Concentração de 1;

C<sub>2</sub> – Concentração de 2;

COEs – Composto Organoestânicos;

CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;

CRP – Concentração Real do Peróxido;

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Magnetita;

HPLC - High performance liquid chromatography;

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de Hidrogênio;

LAEC – Laboratório de Química Analítica e Ecotoxicologia;

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

NARP - Núcleo de Análise de Resíduo de Pesticidas;

OTs – Organoestânicos;

PC – Ponto Central;

PCZ - Ponto de Carga Zero;

pH – Potencial Hidrogeniônico;

PIE - Ponto Isoelétrico;

POAs – Processos Oxidativos Avançados;

TBT – Tributilestanho;

TPT – Trifenilestanho;

UV – Ultravioleta;

V<sub>1</sub> – Volume de 1;

V<sub>2</sub> – Volume de 2.

## SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
	DADOS CURRICULARES.....	ii
	DEDICATÓRIA.....	lii
	AGRADECIMENTOS.....	iv
	EPÍGRAFE.....	v
	RESUMO.....	vi
	ABSTRACT.....	vii
	LISTA DE FIGURAS.....	viii
	LISTA DE TABELAS.....	ix
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	x
	SUMÁRIO.....	xi
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>03</b>
2.1	Objetivos gerais.....	03
2.2	Objetivos específicos.....	03
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>04</b>
3.1	Poluição.....	04
3.2	Anti - incrustrantes.....	04
3.2.1	IRGAROL.....	07
3.3	Processos oxidativos avançados.....	09
3.4	Processo Fenton.....	11
3.4.1	PROCESSO FOTO-FENTON.....	13
3.4.1.1	Like-fenton.....	13
3.5.2	FENTON-HETEROGÊNEO .....	14
3.5	Óxidos de ferro.....	15
3.5.1	MAGNETITA.....	16
3.6	Fatores condicionantes na reação.....	17
3.6.1	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO.....	18
3.6.2	TEMPERATURA.....	18
3.6.3	CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR.....	18
3.6.4	CONCENTRAÇÃO DE POLUENTE.....	18

<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS ou METODOLOGIA.....</b>	<b>20</b>
4.1	Caracterização da magnetita.....	20
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	20
4.1.2	Potencial Zeta.....	20
4.2	Cromatografia Líquida Alta Eficiência.....	21
4.3	Determinação de peróxido residual.....	21
4.4	Planejamento fatorial ( $b^k$ ).....	22
4.5	Procedimento Experimental.....	24
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>29</b>
5.1	Caracterização Estrutural e Morfológica.....	29
5.2	Mobilidade Eletroforética.....	30
5.3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual e análise CLAE.....	31
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>39</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>40</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A distribuição de cargas em portos nos anos de 2014/2015 mostrou uma variação no aumento de sua movimentação em território nacional, e mesmo com as variações entre os anos pode-se observar uma grande quantidade total em toneladas movimentadas. Analisando os últimos dados disponibilizados pela SIG/ANTAQ mostra que a movimentação dos portos públicos e terminais privados brasileiro cresceu 2,7%, em 2018 em comparação a 2017, totalizando 1,117 bilhão de toneladas, esses dados dão uma ideia da quantidade de navios que circulam no país relacionados a rota de comércio, isso sem incluir navios que transportam passageiros.

As indústrias buscam melhorar a qualidade e vida útil de seus produtos e equipamentos, mas muitas vezes as consequências pelo rejeito de forma inadequada destes resíduos podem provocar um drástico desequilíbrio ambiental.

As embarcações utilizadas nos processos de transporte, trazem consigo um problema recorrente de incrustação biológica, que por sua vez pode vir a ocasionar danos nas estruturas nas regiões submersas de navios.

No início dos anos 80 surgiram as tintas anti-incrustantes à base de organoestânicos (OTs), como TBT (tributilestanho) e TPT (trifenilestanho), que eram amplamente utilizadas, mas foram proibidos quando ficou claro que os organismos que aderem nos cascos dos navios não eram as únicas vítimas, ou seja, outros animais e plantas eram expostos a esses biocidas. Um exemplo foi o desenvolvimento de conchas anormalmente finas em ostras presentes em águas contaminadas com os agentes anti-incrustantes.

Atualmente outros compostos ainda são usados como agentes anti-incrustantes, um deles é o Irgarol 1051® (ou cybutryne) que é um potente biocida, pesticida e algicida pertencente à família das triazinas)), utilizado desde a década de 90, substituindo o estanho. O efeito algicida protege os cascos das embarcações, mas em ambientes onde a água não é renovada com frequência ou em lagos fechados, pode-se ocorrer impactos diretos significativos pois o mesmo afeta a oxigenação e o pH do meio, bem como, a cadeia alimentar que tenha a fotossíntese como base.

Com base em estudos como o de Von Sperling (2005), nota-se que alguns materiais orgânicos são resistentes à degradação biológica, não integrando os ciclos biogeoquímicos e acumulando-se em um determinado ponto do ciclo. Entre estes, destacam-se os defensivos agrícolas, alguns tipos de detergentes e um grande número de produtos químicos. Uma grande



parte destes compostos, mesmo em reduzidas concentrações, está associada a problemas de toxicidade como é o caso das tintas anti-incrustantes.

Para o tratamento de efluentes contaminados por compostos de baixa concentração e utilizado um processo Fenton, que é conhecido desde 1894, quando se descobriu que o íon ferro promove a oxidação do ácido tartárico na presença do peróxido de hidrogênio. É um método bastante eficiente na degradação de poluentes orgânicos tóxicos e não-biodegradáveis.

O processo utiliza minerais de ferro (óxidos de ferro) para tratamento de efluentes que não podem ser eliminados por rotas usuais. O mesmo tem se mostrado eficiente, pois é encontrado em grande abundância na natureza, o que poderia reduzir os custos dos processos quando encarado em escala industrial. A magnetita é um mineral ferrimagnético que contém ferro em dois estados de oxidação,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , quando aplicados a processo Foto – fenton heterogêneo mostra resultados satisfatórios.

A aplicação do processo Fenton tem sido objeto de muitos estudos por apresentar boa eficiência na degradação de vasta gama de compostos com baixa toxicidade. Apesar de suas vantagens, o processo Fenton em escala industrial ainda não têm sido usados de forma intensiva, devido, sobretudo, ao fato de apresentar um grande potencial para geração de lodo, pela precipitação de Íons  $Fe^{3+}$ , como hidróxido.

Visando reduzir esse problema, alguns autores têm pesquisado a utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um sólido contendo ferro na degradação de poluentes orgânicos, cujo processo é denominado Fenton Heterogêneo.

É importante destacar que o processo Fenton heterogêneo ainda não foi suficientemente estudado, especialmente no que se refere a aplicação em degradação de contaminantes emergentes. Desta forma, o estudo e otimização desse método tem uma grande relevância. Como já mostrado anteriormente o Brasil tem grandes movimentações de embarcações e uma rica biodiversidade aquática. Preservá-la é uma obrigação. Com o processo Fenton Heterogêneo, além de propor uma alternativa ao tratamento de efluentes tóxicos e persistentes, também se acrescentaria mais estudos sobre o assunto.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Estudar a aplicação do processo Fenton heterogêneo na degradação do herbicida, pesticida, algicida irgarol utilizando como catalisador nanopartículas de Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) através de um fotorreator.

### **2.1 Objetivos específicos**

- Desenvolver sistema de degradação fotorreativa;
- Otimizar as condições reacionais da degradação por foto-Fenton heterogêneo;
- Determinar o percentual de peróxido residual contido na solução após degradação do poluente;
- Determinar o percentual de degradação do irgarol em cada ensaio e seus principais produtos de degradação;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Poluição

O ser humano em sociedade inicialmente teve seu sustento baseado na agricultura e na caça ou criação de animais tendo pouca preocupação com o meio ambiente. Em 1850, com o crescimento da revolução industrial, houve um refinamento dos processos produtivos com a utilização da máquina a vapor e da energia elétrica, no entanto não se notava discursos ou até mesmo práticas paliativas para a proteção ao meio ambiente (PORTO, 2017).

Em 1990, com o acesso a informação por meio da internet sendo mais acessível, os impactos ambientais provocados pela produção acelerada se tornaram mais visíveis, aumentando a cobrança nas organizações produtivas por parte da sociedade e dos governos, forçando-os a reconhecer tais problemas e implementar as questões ambientais nos projetos produtivos (PORTO, 2017).

Águas estão sendo poluídas com os chamados micropoluentes emergentes, e segundo Bila e Dezotti (2007), denominam-se micropoluentes emergentes os contaminantes que só puderam ser detectados e quantificados recentemente por meio do desenvolvimento de novas técnicas analíticas sensíveis e mais complexas. Isto deve-se ao fato destes micropoluentes disponibilizarem-se em concentrações muito baixas na água, na faixa de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ , com sua toxicidade aquática a organismos terrestres ainda relativamente desconhecida.

Vários estudos têm relatado a presença destes micropoluentes em níveis de traços em diferentes partes do mundo, sendo encontrados em esgoto sanitário, hospitalares, industriais, lixiviado, águas superficiais, ambientes marinhos e sedimentos (PAL et al., 2010).

Um exemplo deste tipo de material onde possui baixas concentrações e problemas de toxicidade é citado por Felizzola (2005), que são as tintas anti-incrustantes usadas nos cascos das embarcações que ajuda a evitar o estabelecimento e crescimento de algas, mexilhões e outros organismos marinhos.

#### 3.2 Anti - incrustantes

Produtos anti-incrustantes são usados desde os tempos antigos, quando eram utilizadas substâncias naturais como cera, piche e betume para revestir os cascos dos navios, que eram feitos de madeira. Fenícios e Cartagineses parecem ter sido os primeiros a utilizarem o cobre para esse propósito (ALMEIDA; DIAMANTINO; DE SOUSA, 2007).

As pinturas anti-incrustantes, também designadas antivegetativas, são utilizadas para prevenir o crescimento de bactérias, macroalgas, mexilhões, cracas e outros invertebrados que

possam aumentar a resistência mecânica das embarcações e comprometer a mobilidade do transporte sobre as águas (PARADAS; FILHO, 2007).

Em 1625, uma receita letal combinando arsênio, cobre e goma em pó foi patenteada por William Beale como agente anti-incrustante (WHOI, 1952). Em meados do século XIX surgem as primeiras tintas desenvolvidas para esse fim, baseadas na ideia de dispersão de uma substância tóxica potente em um aglutinante polimérico (ALMEIDA; DIAMANTINO; DE SOUSA, 2007). Estudos de Godoi, Favoreto e Santiago (2003) mostram que nessa mesma época, o óxido de cobre (ou óxido cuproso) passou a ser utilizado como biocida em tintas anti-incrustantes. No entanto, as tintas à base de cobre se tornavam ineficientes em menos de um ano e, portanto, biocidas mais efetivos foram necessários.

Como consequência desta rápida perda da eficiência, em 1961 foi desenvolvida a primeira tinta anti-incrustante à base de um composto organoestânico (COEs) (FENT, 2003). Essas tintas, conhecidas como de segunda geração (FERNANDEZ; PINHEIRO, 2007), utilizavam como princípio ativo os compostos tributilestanho (TBT) e/ou trifenilestanho (TPT). Foram amplamente empregadas e, na década de 1980, chegaram a revestir 90% dos cascos dos navios em operação no mundo. A preferência por estes anti-incrustantes se deu principalmente devido a sua grande eficiência e durabilidade (ALMEIDA.; DIAMANTINO; DE SOUSA, 2007).

Devido a sua utilização, no caso de embarcações que utilizavam tintas de auto polimento, por exemplo, o período entre docagens aumentou para cerca de 7 anos. Com isso, diminuíram significativamente os custos de manutenção com as embarcações (ALMEIDA; DIAMANTINO; DE SOUSA, 2007). Estudos de Alzieu et al. (1982) relataram que apesar da grande eficiência das tintas anti-incrustantes de segunda geração, diversos problemas relacionados à sua elevada toxicidade ambiental começaram a surgir já na década de 1980. Devido a sua elevada toxicidade em espécies não alvo, a utilização de COEs em tintas anti-incrustantes foi banida pela Organização Marítima Internacional (International Maritime Organization – IMO) (ALMEIDA; DIAMANTINO; DE SOUSA, 2007).

O efeito biológico mais conhecido, relacionado à exposição aos COEs, é o imposex. Este fenômeno caracteriza-se pelo surgimento de estruturas sexuais secundárias masculinas em fêmeas de moluscos prosobrânquios que, por ser extremamente específico e de fácil quantificação, vem sendo utilizado mundialmente como biomarcador de áreas contaminadas por esses compostos (KETATA et al., 2008).

Em razão dos problemas ambientais associados ao uso de tintas à base de organoestânicos e seu gradativo banimento mundial, uma terceira geração de tintas anti-

incrustrante começou a ser utilizada a partir de 1987. O composto ideal deveria possuir baixo potencial de bioacumulação e biomagnificação, baixa ou nenhuma permanência ambiental, níveis de toxicidade toleráveis (baixa toxicidade para mamíferos) e favorável relação custo/benefício (equilíbrio entre eficiência e durabilidade) (CASTRO; WESTPHAL; FILLMANN, 2011).

Apesar de não suprir todos os requisitos citados acima, principalmente os de caráter ambiental, os biocidas surgiram como uma alternativa em substituição aos organoestânicos. A Tabela 1 mostra novo grupo de tintas que contempla atualmente 16 diferentes compostos biocidas que estão homologados pela IMO para utilização em embarcações (IMO, 2005).

**Tabela 1** - Grupo de 16 biocidas homologados pela IMO para utilização em tintas anti-incrustantes.

Biocida / Nome comercial (Nome químico / CAS)	Estrutura	Biocida / Nome comercial (Nome químico / CAS)	Estrutura
<i>Não metálicos</i>			
Irgarol 1051 (2-metilto-4- <i>tert</i> -butilamino-6-ciclopropilamino- <i>s</i> -triazina) Nº CAS 28159-98-0		Trifenilborano Piridina / TPBP Nº CAS 971-66-4	
Diuron (3-(3,4-Diclorofenil)-1,1-dimetilurea) Nº CAS 330-54-1		<hr/>	
DCOIT (4,5-Dicloro-2-n-octil-4- isotiazolin-3-ona) Nº CAS 64359-81-5		<i>Metálicos</i>	
Clorotalonil (2,4,5,6 Tetracloroisofalonnitrila) Nº CAS 1897-45-6		Cobre Piritiona / CP (Cobre,bis(1,hidroxi-2(1H)-piridina-tionato O,S)) Nº CAS 14915-37-8	
Diclofluanida (N,N-Dimetil-N-fenil-N-(diclorofluorometiltio)sulfamida) Nº CAS 1085-98-9		Zinco Piritiona / ZP (Zinco, bis-(hidroxi-2(1H)-piridina-tionato-O,S)) Nº CAS 13463-41-7	
Tiram (Tetrametiluramdisulfida) Nº CAS 137-26-8		Ziram (Zinco dimetilditiocarbamato) Nº CAS 137-30-4	
TCMTB / Busan (2-(tiocianometiltio) benzotiazol) Nº CAS 21564-17-0		Maneb (Manganesetileno bis(ditiocarbamato) (polimérico)) Nº CAS 12427-38-2	
TCMS Piridina / Densil ((2,3,3,6-tetracloro-4-metilsulfonyl)piridina) Nº CAS 13108-52-6		Óxido cuproso CAS 1317-39-1	
		Tiocianato de cobre Nº CAS 1111-67-7	
		Naftenato de cobre Nº CAS 1338-02-9	

Fonte: IMO, 2005.

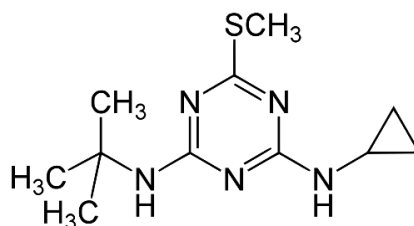
Estes compostos pertencem a diferentes grupos químicos e, em alguns casos, podem ser utilizados concomitantemente (até 4 deles) em uma mesma formulação comercial (OKAMURA; MIENO, 2006).

Dentre os biocidas incorporados nos anti-incrustantes de terceira geração encontram-se compostos orgânicos não metálicos como: Diuron, Irgarol 1051, Sea-Nine, Clorotalonil, Diclofluanida, Tiram, Busan (TCMTB), TCMS Piridina e Trifenilbornano Piridina. Já os compostos metálicos (orgânicos e inorgânicos) homologados para utilização são: Zinco Piritona, Cobre Piritona, Ziram, Maneb, Óxido Cuproso, Tiocianato de Cobre e Naftenato de Cobre (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2014).

### 3.2.1 IRGAROL

O Irgarol 1051 é o nome comercial do 2-metiltio-4-*terc*-butilamino-6-ciclopropilamino-*s*-triazina, um composto do grupo triazinas que apresenta pouca solubilidade em água e caráter moderadamente lipofílico (ALVES, 2011). A Figura 1 mostra a estrutura química do biocida Irgarol 1051.

**Figura 1** - Estrutura química do biocida anti-incrustante Irgarol 1051.



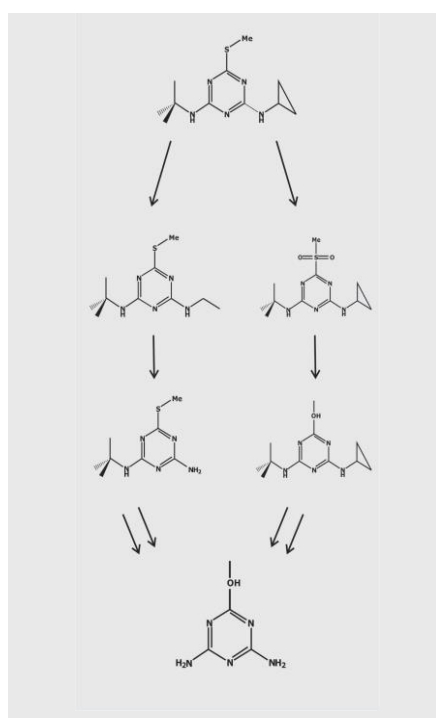
Fonte: YIKRAZUUL, 2008.

Ele é um potente inibidor da atividade fotossintética, atuando principalmente sobre o fotossistema II. Esse composto promove a inibição da fixação de carbono, provocando uma redução na produção de carboidratos por seres autotróficos (HALL et al., 1999). Desta forma, seu efeito é mais pronunciado em organismos fitoplancctônicos (SAKKAS et al., 2002a).

Estudos de Okamura e Sugiyama (2004) demonstraram que esse composto permanece intacto por períodos de até 36 dias em amostras de água e que particiona preferencialmente nos sedimentos. Após esse período, o Irgarol 1051 pode ser hidrolisado em diferentes metabólitos: M1 (2-metiltio-4-*terc*-butilamino-6-amino-*s*-triazina), M2 (2-amino-propanal-4-*terc*-butilamino-6-metiltio-*s*-triazina) e M3 (2,4(diamino-di-*terc*-butil) -6-metiltio-*s*-triazina). Apesar do M1 ser o metabólito preferencialmente formado, as suas concentrações ambientais são normalmente mais baixas do que o Irgarol (OKUMURA et al., 2000).

Isso sugere que a taxa de transformação de Irgarol a M1 é relativamente lenta e/ou que a taxa de degradação deste metabólito é maior do que a de sua formação (THOMAS; MCHUGH; WALDOCK, 2002). A Figura 2 traz um mecanismo para a reação de degradação proposto por Sakkas et al. (2002) sendo a via de degradação predominante em água a ruptura e desmetilação (reação química caracterizada pela eliminação de um grupo metilo de uma molécula) do anel N-ciclopropil.

**Figura 2** - Irgarol e seu principal produto de transformação M1, formado pela desalquilação da molécula.



**Fonte:** SAKKAS et al., 2002.

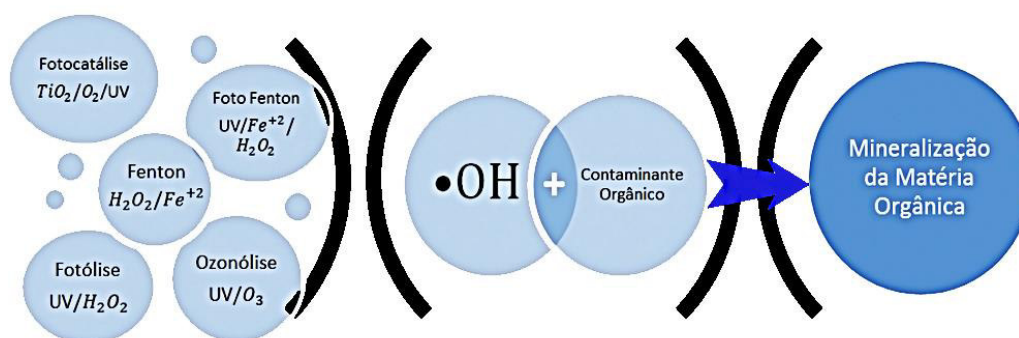
Em sedimentos, a degradação do Irgarol é lenta mesmo sob condições aeróbias, com tempos de meia vida de 100 e 200 dias para os sedimentos marinhos e de água doce, respectivamente. Essas taxas são consideravelmente mais lentas em condições anaeróbias.

Os métodos de tratamento de efluentes considerados tradicionais, geralmente, não destroem o contaminante, apenas os transferem de fase para facilitar sua remoção (ARAÚJO, 2008). Dentro desse contexto, têm se estudado, como alternativa, os Processos Oxidativos Avançados (POA's), isto é, tecnologia fundamentadas na produção *in situ* de radicais hidroxila altamente reativos ( $\text{HO}\cdot$ ) que atuam como oxidante primário, destruindo ou provocando a mineralização completa de uma variedade de poluentes orgânicos (MELONIO, 2017).

### 3.3 Processos oxidativos avançados

De acordo com Oturan e Aaron (2014) nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido estudados como um tipo promissor de método de tratamento de águas residuais orgânicas, e são técnicas de degradação oxidativa nas quais ocorre a produção de espécies altamente reativas que são capazes de degradar parcial ou totalmente a matéria orgânica. A remoção dos contaminantes nesse processo se dá através de processos químicos que produzem alterações na estrutura dos poluentes e envolvem a geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) (MIRANDA, A. C., 2016). É possível observar alguns tipos de POA's no esquema apresentado na Figura 3.

**Figura 3** - Esquema representativo simplificado dos processos oxidativos avançados.



**Fonte:** Adaptado de BOTTREL, 2012.

Todos os POA's apresentam em comum a participação do radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) no mecanismo de reação, sendo este altamente reativo, não seletivo e capaz de oxidar e decompor várias espécies tóxicas e/ou recalcitrantes, o que configura um importante ponto no tratamento de resíduos (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

Os POA's encontram-se divididos em dois grandes grupos: Processos Homogêneos e Processos Heterogêneos. Os primeiros ocorrem numa única fase e utilizam ozono, peróxido de hidrogênio ou reagente de Fenton como geradores de radicais hidroxila. Os segundos utilizam semicondutores como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco, etc). A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxila e a consequente oxidação do efluente. A fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudada tanto com o catalisador em suspensão como suportado em reatores (HIGARASHI et al., 2000). Os principais tratamentos de oxidação avançada estão expostos na Tabela 2.



**Tabela 2** - Principais tipos de processos oxidativos avançados.

TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Sem Irradiação	Com Irradiação
Homogêneos	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> /UV
	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US
	-	UV/US
Heterogêneo	-	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV
	Eletro-Fenton	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV

Fonte: TEIXEIRA; JARDIM, 2004.

De acordo com a literatura (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006), os principais POA's são químicos (processo Fenton), Fotoquímicos (incluindo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Foto-Fenton, Fotocatálise heterogênea), Sonoquímicos (incluindo US, O<sub>3</sub>/US, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/US, Fotocatálise/US, Sono-Fenton), e eletroquímicos (incluindo Oxidação Anódica, Eletro-Fenton, Fotoelétro-Fenton, Sonoeletroquímico, Sonoeletro-Fenton).

Na degradação de uma espécie orgânica genérica (RO), o radical hidroxila (HO●) oxida a espécie orgânica por abstração de hidrogênio, originando o radical orgânico (RO●) que, em seguida, pela adição de oxigênio, forma o radical orgânico peróxido. Dessa maneira, as reações em cadeia são iniciadas por estes intermediários, gerando radicais secundários, intermediários mais oxidados. Após sucessivas etapas, na presença de oxigênio (O<sub>2</sub>), são produzidos água, sais orgânicos e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

De acordo com Azbar, Yonar e Kestioglu (2004) a produção do radical hidroxila pode ocorrer por aplicação da radiação UV ou utilização de agentes oxidantes fortes como ozônio (O<sub>3</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), bem como por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses agentes oxidantes. Além disso, esse radical pode ser gerado por oxidação eletroquímica e/ou ultrassom. O radical hidroxila possui potencial padrão de redução (E°) elevado em consideração as demais espécies oxidantes, como pode ser apresentado na Tabela 3, podendo levar a mineralização de extensa faixa de espécies orgânicas em efluentes, dependendo das condições operacionais em que o poluente se encontra.

**Tabela 3** - Valores do potencial padrão de redução ( $E^\circ$ ) de espécies oxidantes.

Espécie	$E^\circ$ (V)
Radical Hidroxila, HO $\bullet$	+2,80
Ozônio, O $_3$	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H $_2$ O $_2$	+1,77
Hipoclorito, ClO $^-$	+1,43
Radical Peridroxil, HO $_2\bullet$	+1,42
Cloro, Cl $_2$	+1,36
Oxigênio, O $_2$	+1,23

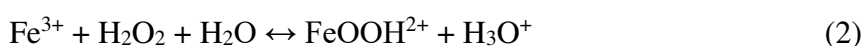
Fonte: SHIN; YOON; JANG, 2008.

Dependendo do desígnio do processo, pode-se empregar um POA isoladamente ou em combinação com outros tratamentos. A aplicação de forma isolada, geralmente, é utilizada para a degradação de substâncias de águas pouco contaminadas, isto é, águas poluídas com compostos organohalogenados e defensivos agrícolas. Inúmeras pesquisas têm destacado a aplicação de Processos Oxidativos Avançados, especialmente no tratamento de águas de subsolo e superfície contaminadas, na remoção de cor e de contaminantes orgânicos e inorgânicos em efluentes industriais (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

### 3.4 Processo fenton

Brillas, Sires e Oturan (2009) afirmaram que dentre os POA's químicos destaca-se o processo Fenton que envolve reações da espécie peróxido de hidrogênio (H $_2$ O $_2$ ) dissolvido na presença de íons de ferro a fim de gerar espécies fortemente oxidantes para degradar ou extinguir uma variedade de poluentes orgânicos. O processo Fenton é conhecido desde 1894, quando se descobriu que o íon ferro promove a oxidação do ácido tartárico na presença do peróxido de hidrogênio (FENTON, 1894), é um método bastante eficiente na degradação de poluentes orgânicos tóxicos e não-biodegradáveis (CHEN et al., 2015).

O processo Fenton utiliza íons ferrosos (Fe $^{2+}$ ) ou férricos (Fe $^{3+}$ ) como catalisadores, em meio ácido, para promover a decomposição de H $_2$ O $_2$  e, assim, gerar radicais hidroxila HO $\bullet$  conforme mostra a Reação 1 (BRILLAS; SIRES; OTURAN, 2009).



De acordo com Mackulek *et al.* (2012) a reação de redução (Reação 2) é mais lenta que a reação de oxidação (Reação 1), o que resulta numa diminuição da reação de Fenton após a conversão inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ , necessitando a adição de quantidades relativamente maiores de  $\text{Fe}^{2+}$  para degradar os poluentes de interesse. O que se torna uma das principais desvantagens do processo Fenton que é a geração de íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (Reação 1) o que resulta na formação de sais de ferro (resíduos).

Benatti e Tavares (2012), Oturan *et al.* (2011) explicaram a presença de algumas reações (Reações 4 – 6) que descrevem o consumo do radical  $\text{HO}^\bullet$  produzido pela reação de Fenton (Reação 1).



Bigda (1995) mostrou através de seus estudos que existem variadas limitações inerentes à utilização do reagente de Fenton. Como já foi citado, alguns compostos orgânicos não são oxidados neste processo. Por outro lado, poderá haver a formação de outros compostos que serão igualmente tóxicos e que comprometam a aplicabilidade do tratamento. Convém não esquecer que se adiciona um alto teor de ferro à solução o que, só por si, não é muito vantajoso. As lamas formadas requerem tratamento apropriado, o que implica um aumento do custo de tratamento. Na Tabela 4 estão listados alguns dos compostos que não são passíveis de serem oxidados.

**Tabela 4** – Alguns compostos não oxidados pelo reagente de Fenton.

Ácido acético	Ácido Oxálico
Acetona	n-parafinas
Tetracloroto de carbono	Tetracloroetano
Clorofórmio	Tricloroetano
Ácido Maleico	Ácido Malónico

**Fonte:** CASTRO; FARIAS, 2001.

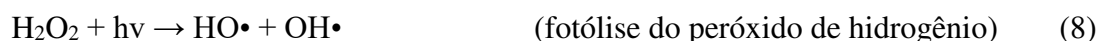
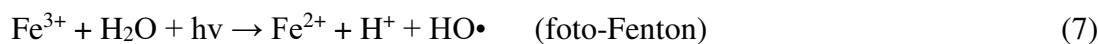
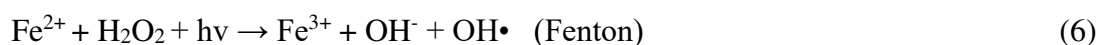
Por isso outros processos se originaram tendo base o processo fenton, tais como foto-fenton, like-fenton.

### 3.4.1 PROCESSO FOTO-FENTON

O processo que combina a aplicação de radiação ultravioleta (UV) a uma reação de Fenton é chamado foto-Fenton. O processo foto-Fenton é basicamente a reação de Fenton com maior eficiência de oxidação, pois a fotólise contribui para aumentar a velocidade na produção de (OH•), espécie responsável pela degradação dos poluentes orgânicos (ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2015).

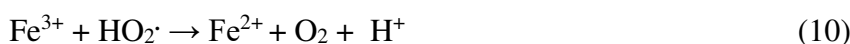
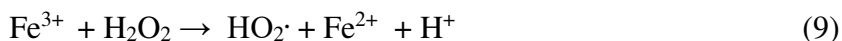
ROCHA et al. (2013) e OTURAN et al. (2011) afirmaram que o sistema foto-Fenton surgiu com o desígnio de melhorar a eficiência dos processos Fenton, a fim de reduzir a adição de reagente químico empregado, evitando a formação de resíduos do processo Fenton e reduzindo os custos operacionais do processo.

O uso de radiação nas regiões de UV potencializa o processo Fenton e, conseqüentemente, a degradação de compostos orgânicos (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). A fotoredução de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  reage com peróxido de hidrogênio, produzindo adicionalmente radical HO• (Reações 6 - 7). A formação de radical HO• também ocorre através da fotólise de peróxido de hidrogênio (Reação 8).



#### 3.4.1.1 Like-fenton

A decomposição do peróxido de hidrogênio pode ser catalisada pelo íon  $Fe^{3+}$ . Essa reação é conhecida como Like-Fenton ou Tipo-Fenton, e ocorre em menor proporção que a Reação de Fenton permitindo a regeneração do  $Fe^{2+}$  (Reações 9 - 10) (MARTINS, 2013).



Como já explicado as reações são dependentes do tipo de substrato orgânico presente no efluente ou pelas condições em que se realiza a oxidação tais como a temperatura, a quantidade de matéria orgânica, as concentrações de peróxido de hidrogênio, quantidade de ferro e o pH do meio influenciam a velocidade de reação.

Apesar da maior velocidade de reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a utilização de  $\text{Fe}^{3+}$  torna-se conveniente, pois neste estado de oxidação o ferro é mais abundante e tem menor custo (AGUIAR et al., 2007).

### 3.4.2 FENTON-HETEROGÊNEO

Apesar de ser uma efetiva fonte de radicais  $\text{HO}\bullet$ , altamente reativos, e com um baixo custo, o sistema Fenton homogêneo apresenta dois problemas que limitam sua aplicação industrial: a faixa de pH (2-4) na qual a reação se processa e a elevada produção de lodo (CASTRINESCU et al., 2003). Como opção para tentar minimizar essas desvantagens tem surgido o interesse no processo Fenton Heterogêneo que pode ser realizado em dentro de uma faixa de pH mais ampla, possui menores custos e não produz lodo.

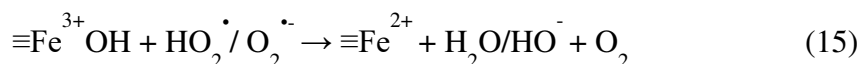
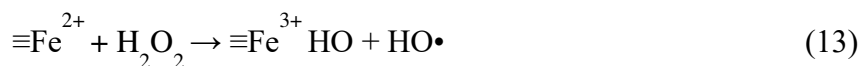
O processo Fenton Heterogêneo foi patenteado com o nome de IROX por Lin e Gurol (1998) e pode ser empregado pelo uso de um óxido mineral (com tamanho entre 10  $\mu\text{m}$  a 5 nm), usualmente goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), e um oxidante, usualmente o peróxido de hidrogênio. A goethita é geralmente empregada como catalisador em função de sua rápida reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (PARSONS, 2005), porém outros óxidos minerais como a magnetita, hematita também podem ser utilizados.

A reação de Fenton Heterogênea consiste na utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um catalisador sólido contendo ferro. A fonte de ferro usado como catalisador para o processo Fenton pode ser uma superfície sólida incluindo óxidos minerais ou partículas de sílica contendo ferro, além do ferro adsorvido em outros compostos como carvão e zeólitas (PARSONS, 2005).

Machado (2007) afirmou que o processo Fenton heterogêneo possui a vantagem de não requerer controle rígido de pH, pois o ferro encontra-se impregnado no catalisador e, assim, não sofre o problema de coagulação e complexação em pH elevado.

Lin e Gurol (1998) consideram que o mecanismo do processo Fenton heterogêneo envolve uma complexa série de reações na superfície do catalisador produzindo radicais  $\text{HO}\bullet$  e  $\text{HO}_2\bullet$ , que pode ser resumido de acordo com as reações (11-15): (o símbolo  $\equiv$  se refere à espécies superficiais).





Esse mecanismo é defendido por Kwan e Voelker (2003), que estudaram a reação de Fenton heterogênea utilizando óxidos de ferro como catalisador e afirmaram ainda que a taxa de produção de radicais hidroxila é proporcional à concentração de peróxido de hidrogênio e à área superficial do óxido de ferro. Entretanto, deve-se considerar que, se a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  estiver em excesso, pode haver saturação da superfície do minério pelo peróxido de hidrogênio, reduzindo assim a eficiência da reação.

### 3.5 Óxidos de ferro

O ferro é o elemento mais abundante da Terra, compondo 35% da massa total do planeta (COEY, 1980). Uma pequena parte de origem meteorítica ocorre no estado livre, mas a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre. Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro (GUIMARAES et al., 2008).

Segundo Yellishetty, Ranjith e Tharumarajah (2010) aproximadamente 95% de todo o metal utilizado pela sociedade moderna contêm traços de ferro, ou seja mais de 300 minerais. Cinco minerais são considerados as principais fontes do minério de ferro: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ), sendo os três primeiros de grande importância devido à sua ocorrência em quantidades viáveis economicamente para a exploração. Alguns minerais de minério de ferro importantes estão listados na Tabela 5.

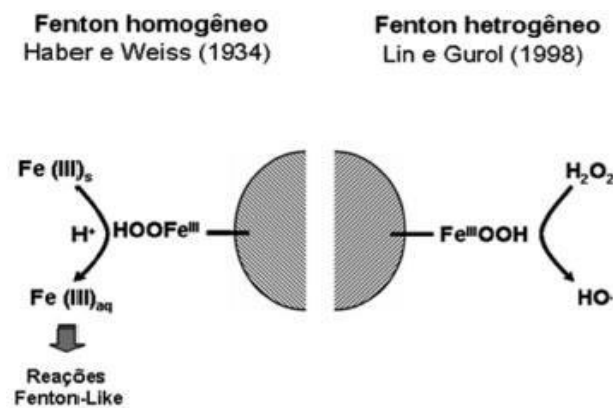
**Tabela 5** - Lista de principais minerais de ferro.

<b>Mineral</b>	<b>Composição Química</b>	<b>% de Ferro</b>
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	70,0
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	63,0
Ilmenite	$\text{FeTiO}_3$	36,8
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	72,0
Siderita	$\text{FeCO}_3$	48,2
Pirita	$\text{FeS}_2$	46,6

**Fonte:** YELLISHETTY; RANJITH; THARUMARAJAH, 2010.

A maior parte do ferro da crosta terrestre está presente na forma de  $\text{Fe}^{2+}$ , mas é rapidamente oxidada na superfície a  $\text{Fe}^{3+}$ . Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 70% em massa de ferro, goethita ( $\alpha - \text{FeOOH}$ ), 63% em massa de ferro, e magnetita que também apresenta altos teores de ferro, 72% em massa (GUIMARAES et al., 2008). Em geral, estima-se que os dois tipos de mecanismos podem ocorrer simultaneamente em sistemas catalisados por ferro mineral (Figura 4).

**Figura 4** - Representação de reações Fenton homogêneas e heterogênea catalisada por formas minerais de ferro.



Fonte: DOS SANTOS; COSTA; ZAMORA, 2017.

Entretanto, admite-se que a presença de minerais amorfos, como ferrihidrita ( $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{HO})_2$ ), favorece a ocorrência de processos homogêneos, em razão da maior solubilização de ferro, enquanto que minerais cristalinos, como goethita, magnetita e hematita, promovem a catálise heterogênea, em razão da sua baixa solubilidade (PRUCEK; HERMANEK; ZBORIL, 2009).

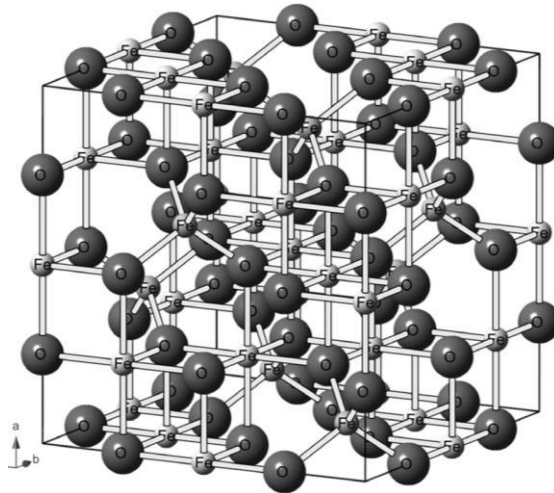
Esses óxidos representam uma família de materiais com notável diversidade de propriedades e uma química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico. Dentre os diversos campos em que os óxidos de ferro são aplicados destacam-se os processos envolvendo adsorção e catálise, que têm atraído grande interesse, devido, principalmente, às suas propriedades redoxes (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000)

### 3.5.1 MAGNETITA

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um mineral ferrimagnético que contém ferro em dois estados de oxidação,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (SANTANA; RAMOS; FABRIS, 2008). É uma fonte importante de minério de ferro, que é um óxido de ferro misto com  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , apresentando estrutura

semelhante à montmorilonita, de espinélio invertida, com os íons  $O^{2-}$  coordenados tanto a íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , nos interstícios octaédricos, quanto a íons  $Fe^{3+}$  em interstícios tetraédricos (Figura 5) (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

**Figura 5** – Estrutura cristalina da magnetita.



Fonte: CORNELL; SCHWERTMANN, 1996.

Como os íons  $Fe^{3+}$  são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, não existe momento magnético resultante de presença destes íons. Entretanto, todos os íons  $Fe^{2+}$  residem nos interstícios octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Segundo Costa et al. (2006) a magnetita apresenta importantes características para uso em reações do tipo Fenton, pois o espinélio contém íons  $Fe^{2+}$ , que tem importante papel como doador de elétrons para iniciar a reação Fenton. Além disso, os sítios octaédricos na estrutura da magnetita podem acomodar os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  e, por isso, o  $Fe^{2+}$  pode ser facilmente oxidado de forma reversiva.

### 3.6 Fatores condicionantes na reação

A eficiência de uma reação catalítica depende de vários fatores, tais como: pH, temperatura, concentração de catalisador, concentração de poluente, características do reator, dentre outros. (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).



### 3.6.1 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)

O pH tem um grande efeito sobre a eficiência na fotodegradação de contaminantes, pois partículas de óxidos metálicos suspensas em água são reconhecidamente anfotéricas, ou seja, pode reagir como ácido e como base. O resultado desses estudos é praticamente consensual quanto ao valor de pH adotado, e este não depende do tipo de efluente a tratar. O pH ótimo para uma reação Fenton, geralmente, encontra-se entre 3 e 5 (SANTOS et al., 2007).

### 3.6.2 TEMPERATURA

Mesmo sendo uma reação exotérmica, verifica-se que a velocidade de reação aumenta proporcionalmente com o aumento da temperatura. No entanto não é conveniente tratar o efluente a temperaturas superiores a 40 - 50°C, visto que ocorre a decomposição do peróxido em oxigênio e água. Os estudos consultados referenciam temperaturas ótimas de operação entre 20 e 30°C (SOUZA, 2016)

Estudos de Herrmann (1999) e Rauf e Ashraf (2009) mostraram que os valores de energias de ativação para os processos fotocatalíticos geralmente encontram-se entre 5 a 16 kJ mol<sup>-1</sup>, portanto não necessitam de aquecimento para ocorrerem.

### 3.6.3 CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR

De acordo com Souza (2016) quando a concentração de Fe<sup>2+</sup> excede a de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o tratamento pode apresentar um efeito de coagulação química, e o tratamento adquire um efeito de oxidação química.

Na ausência de ferro não se verifica formação de radicais hidroxila. Aumentando a dose de ferro e fixando todos os outros parâmetros, obtém-se maiores remoções do poluente. Porém, a partir de uma dada concentração, um aumento na dosagem de ferro não causa uma maior remoção. Este fato leva a crer que existe uma quantidade ótima de catalisador a utilizar (BIGDA, 1995). A utilização de relações estequiométricas ótimas para tratar um determinado tipo de efluente, pode, então, reduzir o potencial de reações de captura do radical hidroxila (CAVALCANTE, 2005).

### 3.6.4 CONCENTRAÇÃO DE POLUENTE

Geralmente se observa que a taxa de degradação aumenta com a elevação da concentração de contaminante até certo nível. Depois dele, um aumento da concentração

deste contaminante leva à redução da taxa de degradação (RAUF; ASHRAF, 2009).

A taxa de degradação está relacionada com a eficiência de formação de espécies ativas sobre a superfície do catalisador e a interação entre essas espécies formadas com as moléculas do poluente. Havendo afinidade eletrostática entre o catalisador e as moléculas do poluente, em concentrações elevadas do poluente, as reações entre espécies ativas e as moléculas deste poluente podem ser intensificadas. (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; GAYA; ABDULLAH, 2008).

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

Serão expostos os procedimentos experimentais e métodos utilizados. Incluindo a determinação de peróxido residual, e os procedimentos para degradação do poluente foram executados no Núcleo de Análise de Resíduo de Pesticidas (NARP), as análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) foram feitas no Laboratório de Química Analítica e Ecotoxicologia (LAEC) ambos localizados na Universidade Federal do Maranhão (UFMA), e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizados no Departamento de materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

### **4.1 Caracterização da magnetita**

As características do material (tamanho, forma, área superficial e microestrutura) influenciam diretamente nas suas propriedades físico-químicas. A magnetita utilizada como catalisador foi caracterizada utilizando-se as seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e mobilidade eletroforética.

#### **4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O método de MEV pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida e de características microestruturais de objetos sólidos.

Utilizou-se, para esta análise, um microscópio eletrônico de varredura analítico de baixo vácuo (PHILIPS XL – 30 FEG), acoplado ao sistema de espectroscopia de emissão raios X em modo dispersivo, do laboratório de caracterização estrutural do Departamento de Materiais da UFSCar, operando com tensão de aceleração de 10 a 25 kV e aumentos de 25.000 a 100.000 vezes.

A elaboração consistiu na dispersão das partículas em fita de carbono específicas para esse tipo de caracterização.

#### **4.1.2 Potencial Zeta**

Trata-se da medida da magnitude da repulsão/atração eletrostática (ou das cargas entre partículas), sendo um dos parâmetros que afetam significativamente a estabilidade do processo.

O potencial Zeta não pode ser obtido diretamente. O seu valor é calculado a partir da mobilidade eletroforética das partículas.

De acordo com a IUPAC, o ponto isoelétrico (PIE) corresponde ao pH no qual a quantidade de cargas superficiais negativas e positivas são iguais. O ponto de carga zero (PCZ) corresponde ao pH em que não existe a adsorção de íons que geram potencial. O PIE e o PCZ são iguais quando não existe adsorção específica de íons sobre a superfície da partícula.

O PCZ das amostras, a distribuição de tamanho e algumas informações adicionais sobre as partículas foram obtidas utilizando-se medidas de mobilidade eletroforética em função do pH.

#### 4.2 Cromatografia Líquida Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência (High Performance Liquid Chromatography - HPLC) tornou-se a técnica analítica de separação mais utilizada no meio científico, principalmente, por ser um método extremamente sensível, capaz de determinações quantitativas e adequado para separações de espécies não-voláteis e termicamente frágeis.

As análises foram realizadas no LAEC – UFMA, com um funcionamento isocrático contendo 40% de água acidificada e 60% de acetonitrila.

#### 4.3 Determinação de peróxido residual

Aplicou-se a Equação 16 para encontrar-se um volume necessário para que a concentração do peróxido fosse 0,1 mol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, feito isso aplicou-se a Equação 17 para determina-se a concentração real do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

$$V_1 C_1 = V_2 C_2 \quad (16)$$

$$CRP = \frac{5 \text{ Conc. Permanganato} * \text{Volume Gasto Permanganato}}{2 * \text{Volume de H}_2\text{O}_2} \quad (17)$$

Para evidenciar a formação do cátion peróxovanádio na reação do metavanadato com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e determinar o comprimento de onda de absorção máxima, foram obtidos espectros de absorção UV na faixa de 300-800 nm para a mistura de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /Metavanadato de amônio

( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ). A solução de vanadato, de cor amarelo claro, passa a vermelho-laranja na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e foi observada uma forte banda de absorção a 458 nm, indicando a formação do cátion peróxovanádio. Todas as medições de absorção subsequentes foram realizadas a 458 nm.

Inicialmente, para determinação da concentração do peróxido de hidrogênio foi utilizado o metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ). Em balões de 10 mL contendo 1,0 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , adicionou-se adequado volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluído (dentro de uma faixa 0,01  $\mu\text{mol}$  a 5,0  $\mu\text{mol}$ ), ajustou-se o nível para 10 mL com água destilada e em seguida mediu-se a absorbância para plotar sua curva.

#### 4.4 Planejamento fatorial ( $b^k$ )

De acordo com Brasil et al. (2007) na maioria das vezes a otimização de variáveis experimentais é realizada por meio de procedimentos que avaliam o efeito de uma variável por vez (univariado), apresentando desvantagens tais como o tempo gasto para otimização e a falta de avaliação acerca das interações entre as variáveis que afetam o processo estudado.

Dentre os diversos tipos de planejamento experimental, os sistemas de planejamento fatorial destacam-se pois permite avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, quando comparados aos processos univariados (PERALTA-ZAMORA; MORAIS; NAGATA, 2005).

O planejamento fatorial é representado por  $b^k$ , sendo que “k” representa o número de variáveis e “b” o número de níveis escolhidos. O caso mais simples de planejamento fatorial é aquele em que cada variável “k” é avaliada apenas em dois níveis (experimento fatorial  $2^k$ ) (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Para este experimento se utilizou um planejamento fatorial  $2^3$  gerado pelo software Statistica® (13.5.0.17), no qual três variáveis foram estudadas em níveis diferentes como mostra a Tabela 6.

**Tabela 6** – Variáveis estudadas para a degradação do poluente.

Níveis	-1	0	1
<b>pH</b>	3	6	9
<b>[Catalisador]</b>	0,5	1,0	1,5
<b>Razão<sub>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe]</sub></b>	1:1	1,5:1	2:1

Fonte: Próprio Autor (2019).

Os experimentos foram conduzidos de maneira aleatória, para minimizar os erros sistemáticos na degradação. Sendo assim, foram realizados 11 experimentos, e adicionalmente, 3 repetições no ponto central (PC). As variáveis estão codificadas da seguinte forma: “1” para o nível superior, “-1” para o nível inferior e “0” para o ponto central.

Para cada parâmetro foram calculados os seus respectivos valores, sua ordem de execução foi gerada pelo software Statistica® (13.5.0.17) de modo aleatório para que reduzisse os erros experimentais. Os testes preliminares tiveram um papel fundamental na construção do planejamento fatorial realizado neste trabalho plotados na Tabela 7, para então serem realizadas as degradações.

**Tabela 7** - Condições codificadas no plano fatorial 2<sup>3</sup>.

<b>Ensaio</b>	<b>pH</b>	<b>[Catalisador]g/L</b>	<b>Razão</b> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe] <sup>3+</sup>
<b>10(C)</b>	6,0	0,050	1,5:1
<b>3</b>	3,0	0,075	1:1
<b>11(C)</b>	6,0	0,050	1,5:1
<b>8</b>	9,0	0,075	2:1
<b>5</b>	3,0	0,025	2:1
<b>4</b>	9,0	0,075	1:1
<b>7</b>	3,0	0,075	2:1
<b>1</b>	3,0	0,025	1:1
<b>2</b>	9,0	0,025	1:1
<b>9(C)</b>	6,0	0,050	1,5:1
<b>6</b>	9,0	0,025	2:1

**Fonte:** Próprio Autor (2019).

O planejamento estatístico focalizou avaliar a atividade catalítica da reação em concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas para cada procedimento realizado, o que avalia também as razões [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>3+</sup>] para que ocorra a degradação de maneira mais eficiente. A escolha de razões também se torna importante pelo fato do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso apresentar caráter sequestrante de hidroxila, atenuando a eficiência da degradação. Além disso, a encontrando-se a quantidade ótima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> influencia positivamente nos custos operacionais do processo.

As variáveis independentes foram codificadas de acordo com a Equação 18, na qual  $x_i$  corresponde ao nível da variável codificada (1, 0 ou -1),  $X_i$  segue o nível da variável original,  $X_{i_0}$  ao valor médio entre os níveis estudados e  $A/2$  corresponde à metade da amplitude de variação.

$$x_i = \frac{X_i - X_{i_0}}{A/2} \quad (18)$$

Galdámez (2002) mostra que também é importante esclarecer que números de experimentos e número de condições experimentais são conceitos distintos, já que certo número de réplicas deve ser adicionado ao número de condições experimentais para fornecer o número de experimentos. Sendo assim, todos os ensaios e replicatas devem ser realizados de forma aleatória, visando evitar distorções estatísticas comprometedoras da qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

#### 4.5 Procedimento Experimental

O procedimento experimental deu-se de acordo com planejamento fatorial obtido pelo software Statistica® já mostrado anteriormente na Tabela 7, para otimizar as condições do processo e avaliar o efeito das variáveis na eficiência da reação de degradação, foram utilizadas solução do poluente (Irgarol 1051® com uma concentração de 1000 ng/L) e acrescentado a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A solução diluída de poluente foi mantida em refrigeração (aproximadamente 4°C), enquanto a magnetita foi armazenada em local seco à temperatura ambiente e o peróxido de hidrogênio em local escuro (pois o mesmo degrada com facilidade), sob temperatura inferior a 5°C. Foi determinada a concentração do peróxido utilizado através da permanganometria e encontrou-se uma concentração de 11,31 mol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e foi encontrado uma concentração real do peróxido diluído de 0,01052 mol/L.

Os ensaios envolvendo o processo Foto-Fenton Heterogêneo foram realizados em duas etapas principais. Na primeira etapa, realizou-se ensaios preliminares, objetivando determinar os limites das variáveis a serem estudadas pelo planejamento experimental e avaliar a eficiência da degradação do irgarol presente na solução modelo de poluente em reações com peróxido de hidrogênio e magnetita. A segunda etapa consistiu na realização de experimentos, conduzidos de acordo com planejamento fatorial, visando otimizar as condições do processo e avaliar o efeito das variáveis na eficiência da reação de degradação.

Primeiramente, realizou-se a pesagem do catalisador (0,025 g/0,050 g/ 0,075 g) em uma balança analítica de precisão e adicionou-se 49 mL de solução do poluente no recipiente onde se encontrava a magnetita. Em seguida, procedeu-se com a sonicação da solução através de um banho ultrassônico (Eco-Sonics), durante 15 minutos, com o objetivo de aumentar a dispersão do soluto na solução, aumentando sua superfície de contato (Figura 6).

**Figura 6-** Banho ultrassônico utilizado no procedimento experimental.



**Fonte:** Autor Próprio (2019).

Pode-se observar na Figura 7 os equipamentos empregados nos experimentos, a solução esteve em agitação à temperatura ambiente através de um agitador magnético por mais 15 minutos no intuito de melhorar a adsorção da reação. Durante esse primeiro período de agitação, fez-se o ajuste do pH para cada teste experimental.

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH (Quimis), previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0; 7,0 e 10,0. Em todos os testes houve necessidade de ajuste de pH da solução em função do seu caráter básico (7,9 – 8,1). Tal ajuste foi realizado com o auxílio de ácido nítrico 5% ou de hidróxido de potássio 10% (ambos diluídos em meio aquoso).



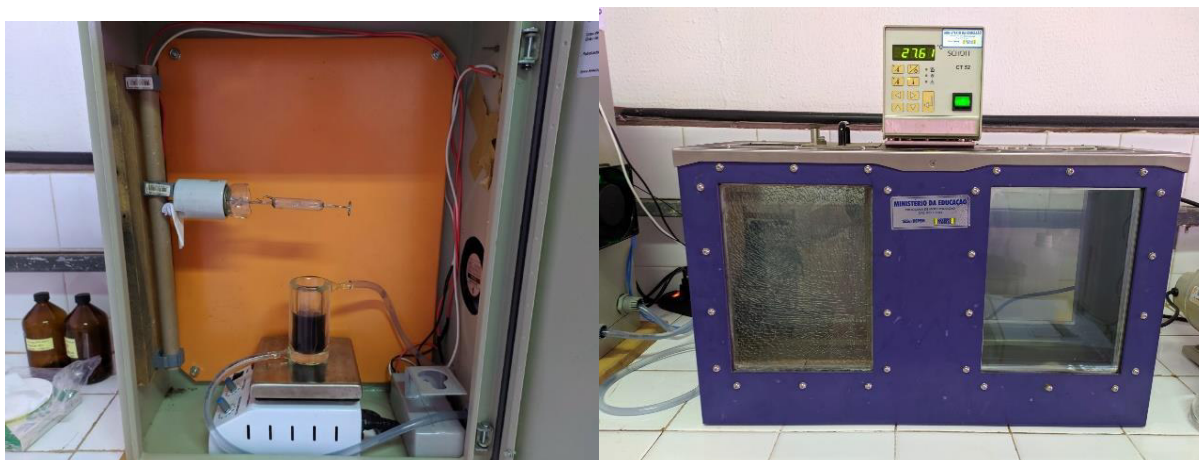
**Figura 7** –pHmetros e agitador magnético utilizados no procedimento experimental.



Fonte: Autor Próprio (2019).

Preparada as soluções, foram levadas para o fotorreator com um sistema de refrigeração e um agitador magnético (Figura 8), o sistema foi desenvolvido para que a degradação fosse a maior possível, retratando as condições do ambiente. Colocou-se a solução do poluente/catalisador no fotorreator e acrescentou-se a solução de peróxido para que começasse a degradação. Deu-se início ao processo ligando o sistema, mas mantendo a lâmpada desligada (no escuro) por 15 minutos. Passados os 15 minutos, ligou-se a lâmpada e esperou-se mais 40 minutos para a que ocorresse a degradação do poluente (repetiu-se o procedimento para todos os planejamentos fatoriais descritos na Tabela 7).

**Figura 8** – Fotorreator e sistema de refrigeração utilizados no experimento.



Fonte: Autor Próprio (2019).

Por fim com auxílio de uma bomba foi feita uma filtração a vácuo para separação do catalisador e do poluente. Restando apenas o poluente foi retirado uma alíquota para medir-se o peróxido residual (Figura 9). A solução degradada armazenada em recipientes âmbar para as análises CLAE.

**Figura 9** – Sistema de filtração e espectrofotômetro utilizados no experimento.



Fonte: Autor Próprio (2019).

Levou-se as soluções armazenadas anteriormente para análise em um CLAE (Wates 1525 $\mu$ ) conforme Figura 10, com um funcionamento isocrático contendo 40% de água acidificada e 60% de acetonitrila. As corridas foram de 6 minutos sem alteração no gradiente, ou seja, sem mudança no tempo de retenção. Antes de analisar-se as amostras foi feita uma curva de calibração com uma solução de irgarol com concentração conhecida para que dessa forma pudesse ser encontrada as concentrações do poluente que restaram nas soluções degradadas.

**Figura 10** – Sistema de análise CLAE utilizados no experimento.



Fonte: Autor Próprio (2019).

Todas as soluções passaram por outro processo de filtração mais eficiente, onde qualquer partícula sólida pudesse ser removida. Após as filtrações analisou-se as soluções em duplicata, e pôr fim a solução mãe (Irgarol 1 ng/L) usada foi analisada em triplicata.

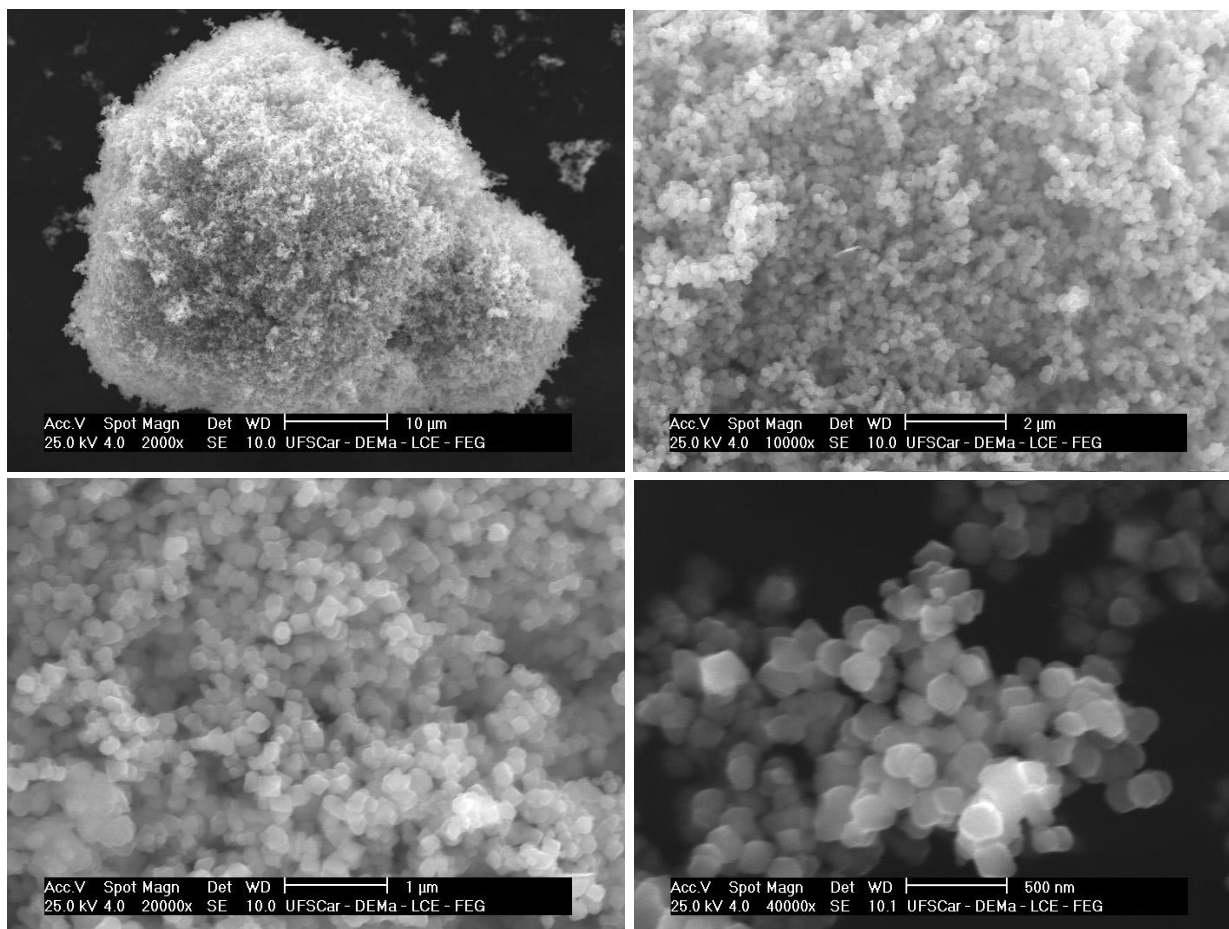
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão discutidos os resultados obtidos nas caracterizações do catalisador (magnetita) e as análises das amostras oriundas do processo de degradação do irgarol pela reação Fenton Heterogênea.

### 5.1. Caracterização Estrutural e Morfológica.

Para conseguir dados mais concisos das estruturas, as amostras de magnetita foram submetidas a análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Como mostra a Figura 11, as partículas apresentam-se aglomeradas e possuem diversas formas, e pela distribuição do catalisador na fita de carbono não pode-se afirmar sobre as formas exatas da magnetita estudada mas a mesma possui tamanhos variados por volta de 230 a 250 nanômetros.

**Figura 11** – Microscopia Eletrônica de varredura de aglomerado de partículas de magnetita.



Fonte: Autor Próprio (2019).

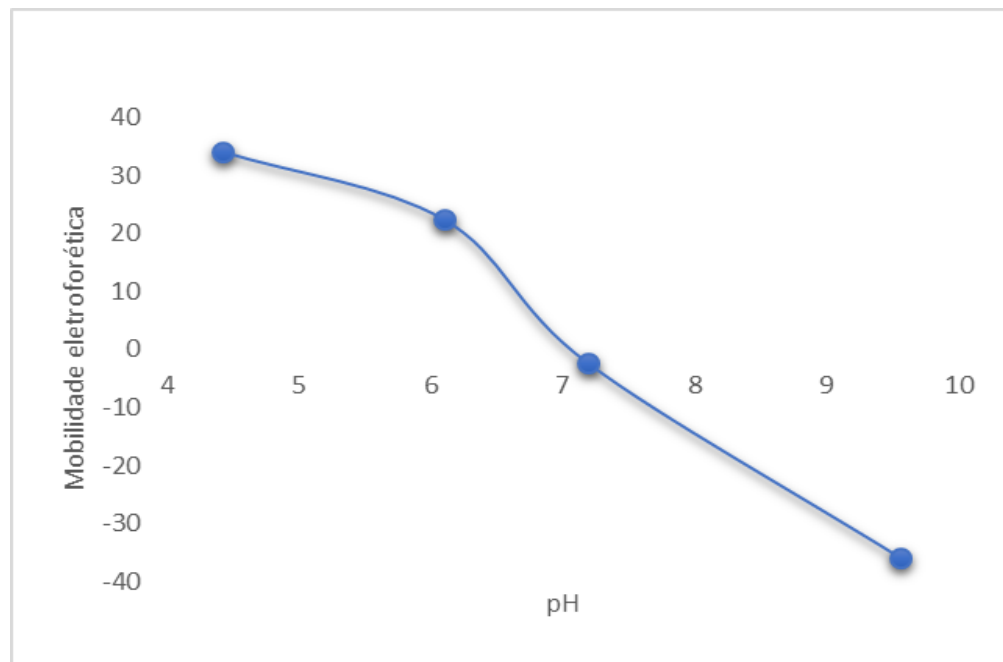
## 5.2 Mobilidade Eletroforética

Após analisar a estrutura pode-se definir outro comportamento dessa partícula quando é exercida uma pressão mecânica, ou seja, quando submersa possa gerar tensão elétrica.

As faixas de potencial medida para as amostras de magnetita foram de 40 a -40 mV em uma faixa de pH de 4,42 a 9,56. A partir de dados de mobilidade eletroforética, os valores do ponto de carga zero (PCZ) são obtidos. A Figura 12 mostram a variação da mobilidade eletroforética com pH da amostra de magnetita.

A ampla faixa de valores de PIE (ponto isoelétrico) encontrado na literatura pode ser explicada pela sorção de ânions ou pela incorporação de íons cloreto durante a síntese. Óxidos de ferro sintetizados na presença desses ânions podem incorporar contagens variadas deste ânion, o qual contribui para redução do valor do PIE. O ponto de carga zero (PCZ) corresponde ao pH em que não existe a adsorção de íons que geram potencial (ZHIJIAN, 2006).

**Figura 12** - Variação da mobilidade eletroforética com pH da amostra de magnetita.



**Fonte:** Autor Próprio (2019).

A magnetita apresentou um valor de pH no PCZ 7,10 (já esperado quando se comparado com os valores encontrados na literatura  $7,0 < \text{PIE} < 9,5$ ), indicando que em faixa

pH menor que PIE o catalisador terá carga superficial positiva, e quando a faixa de pH for maior que o PIE essa carga superficial será negativa (BAALOUSHA, 2009).

### 5.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual e análise CLAE

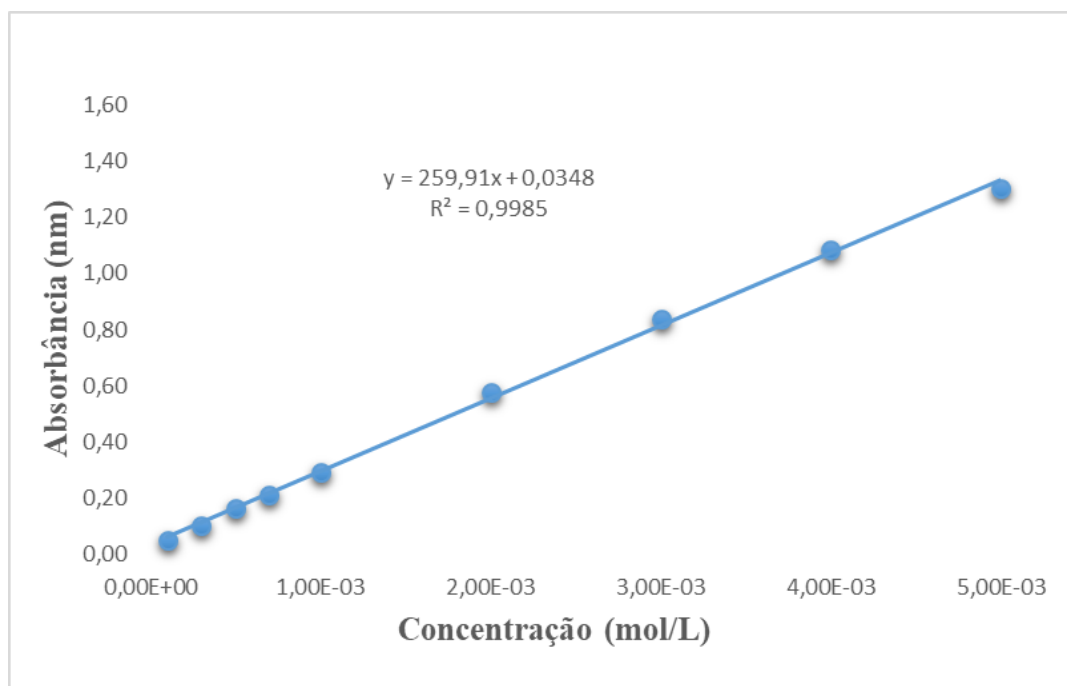
Após execução do procedimento experimental, foi encontrado uma concentração real do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diluído de 0,01052 mol/L. Os resultados obtidos em trabalhos anteriores mostraram que a concentração de metavanadato é um parâmetro importante a ser considerado para o melhor sinal de absorbância. O ácido sulfúrico é necessário quando a reação do metavanadato e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocorre em meio ácido. No entanto, pode influenciar o sinal de absorbância, além de ser vantajoso para minimizar sua concentração. Uma concentração ótima nesse contexto é considerada a concentração mínima dos reagentes que resulta na resposta mais alta conforme mostra Tabela 8 a seguir.

**Tabela 8** – Dados para plotar a curva de calibração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>Concentração (mmol)</b>	<b>Volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mL)</b>	<b>Concentração mol/L</b>	<b>Absorbância (<math>\bar{M}</math>) nm</b>
0,10	95,06	1,00*10 <sup>-4</sup>	5,00*10 <sup>-2</sup>
0,30	285,17	3,00*10 <sup>-4</sup>	1,03*10 <sup>-1</sup>
0,50	475,29	5,00*10 <sup>-4</sup>	1,65*10 <sup>-1</sup>
0,70	665,40	7,00*10 <sup>-4</sup>	2,13*10 <sup>-1</sup>
1,00	950,57	1,00*10 <sup>-3</sup>	2,91*10 <sup>-1</sup>
2,00	1901,14	2,00*10 <sup>-3</sup>	5,77*10 <sup>-1</sup>
3,00	2851,71	3,00*10 <sup>-3</sup>	8,40*10 <sup>-1</sup>
4,00	3802,28	4,00*10 <sup>-3</sup>	1,09
5,00	4752,85	5,00*10 <sup>-3</sup>	1,30

**Fonte:** Autor Próprio (2019).

Os experimentos foram realizados em triplicata e Absorbância ( $\bar{M}$ ) corresponde aos valores médios. Após feito isso foi plotado uma curva da absorbância pela concentração (Figura 13).

**Figura 13** – Curva de calibração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual.

Fonte: Autor Próprio (2019).

Encontrou-se uma equação da reta onde  $Y = 259,91x + 0,0348$  com um  $R^2 = 0,9985$ . O método proposto pode ser muito útil devido à determinação rápida e simples de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> visto que o mesmo é um composto de degradação rápida.

Usando-se a equação da reta e isolando “x” pôde-se determinar os valores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual conforme mostrado na Tabela 9.

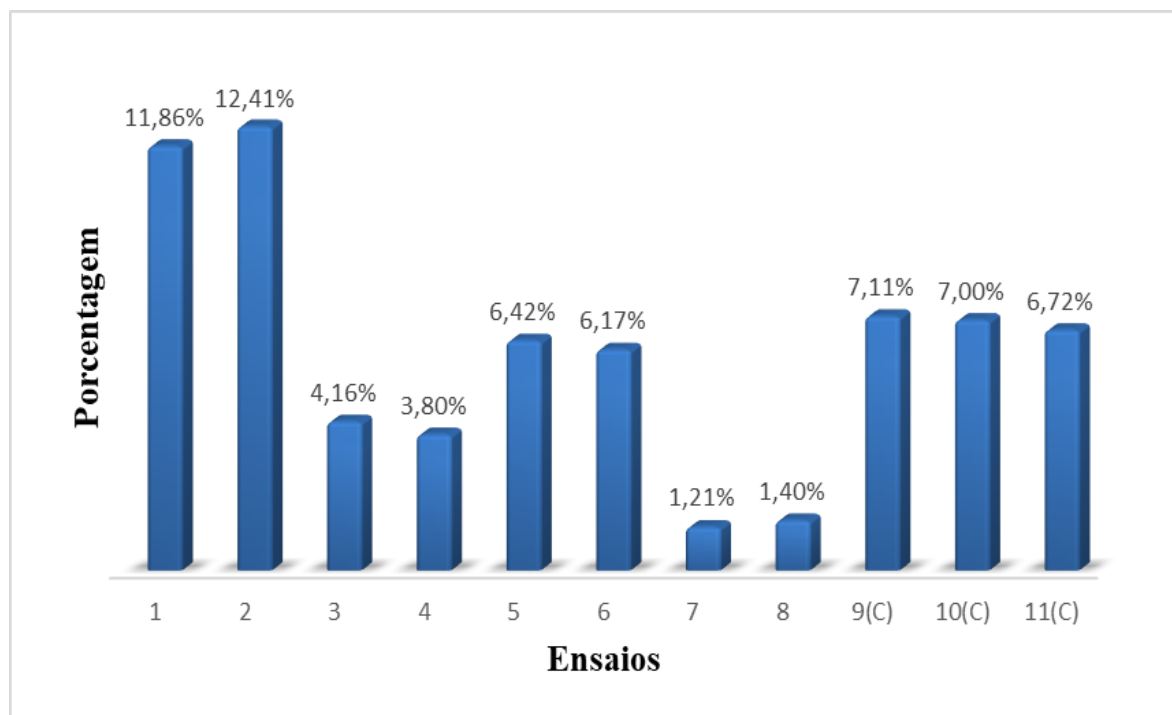
**Tabela 9** – Valores calculados para determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual.

Ensaio	ABS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sub>residual</sub> (10 <sup>-3</sup> )
1	1,255	4,695
2	1,312	4,914
3	1,319	4,941
4	1,207	4,510
5	1,357	5,087
6	1,305	4,887
7	0,783	2,879
8	0,898	3,321
9(C)	1,497	5,626
10(C)	1,475	5,541
11(C)	1,417	5,318

Fonte: Autor Próprio (2019).

Após calculados os valores pôde-se através do volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizado, encontrar-se para cada solução a porcentagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que não reagiu conforme Figura 14 a seguir.

**Figura 14** – Percentual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual em cada solução após degradação.

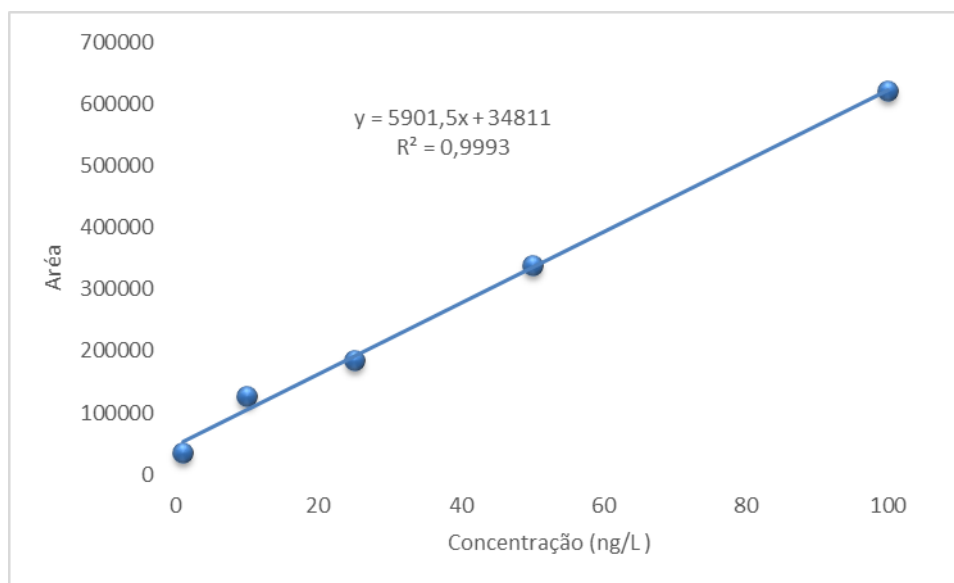


Fonte: Autor Próprio (2019).

É possível notar que a o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se está diretamente ligado a quantidade de catalisador utilizado como também os fatores já descritos e comentados a cima. A reação onde houve uma menor quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual foi *ensaio 7*, o que já era de se esperar onde a mesma ocorreu em meio ácido com uma maior quantidade de catalisador favorecendo a reação foto-fenton heterogêneo e encontra partida *ensaio 2* foi a reação onde teve uma maior quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual pois estava em meio básico o que já era de se esperar quando observa-se essa reação na literatura (BRILLAS; SIRE; OTURAN, 2009).

Seguindo os mesmos procedimentos para encontrar-se as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual, atrás da curva de calibração do irgarol foi possível monta-se um gráfico (Figura 15) e através desse gráfico obter sua equação, o que possibilitou determina-se as concentrações de irgarol desconhecidas após a degradação.



**Figura 15** – Curva de calibração do irgarol.

Fonte: Autor Próprio (2019).

Utilizando-se a equação da reta ( $Y = 5901,5x + 34811$ ) foi possível determinar os valores da concentração do irgarol conforme Tabela 10 a seguir.

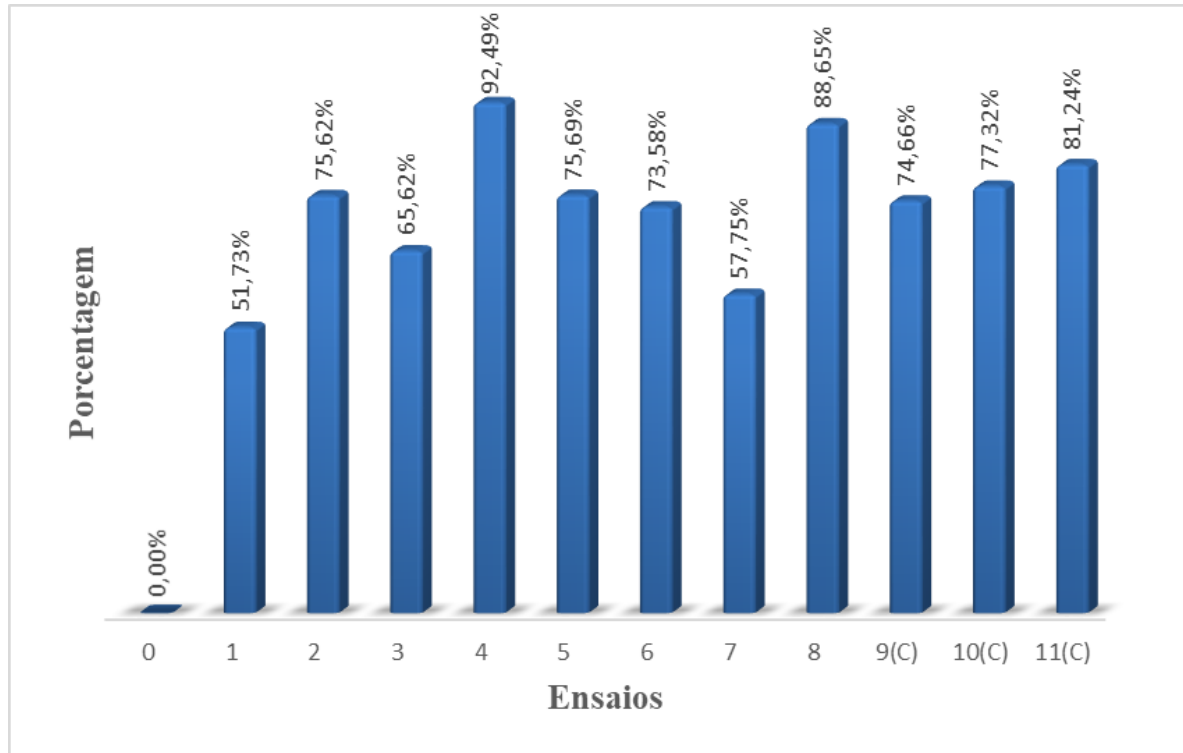
**Tabela 10** – Valores calculados para determinação de irgarol degradado.

Ensaio	Área média	Concentração (ng/L)
0	6514909,33	1097,36
1	3164688,50	529,68
2	1617570,88	267,52
3	2265584,13	377,32
4	525428,25	82,46
5	1613287,13	266,79
6	1749873,69	289,94
7	2775037,75	463,65
8	773827,16	124,55
9(C)	1621165,69	268,13
10(C)	1507322,32	248,84
11(C)	1253934,69	205,90

Fonte: Autor Próprio (2019).

Após calculados os valores de concentração pôde-se através da concentração da solução mãe (solução 0) empregada no experimento, encontrou-se para cada solução a porcentagem de irgarol que que foi degradada conforme Figura 16 a seguir.

**Figura 16** – Percentual do poluente irgarol degradado em cada ensaio.



Fonte: Autor Próprio (2019).

Seus resultados indicaram que a maior porcentagem de degradação se deu no ensaio 4 em condições básicas ( $\text{pH} = 9.0$ ), com concentração de catalisador de  $0,075 \text{ g L}^{-1}$  e Razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^3$  de 1:1, teve-se uma maior degradação do poluente chegando a 92,49%.

Essa melhor degradação no ensaio 4 pode ser explicada por dois fatores: a mobilidade eletroforética e o pka (5,70) do irgarol (Figura 17), onde antes desse valor temos cargas superficiais positivas e após negativas, quando comparado com as cargas superficiais do catalisador terá uma maior facilidade de ligação (CALADO et all, 2016).

**Figura 17** – Comportamento das moléculas de irgarol.

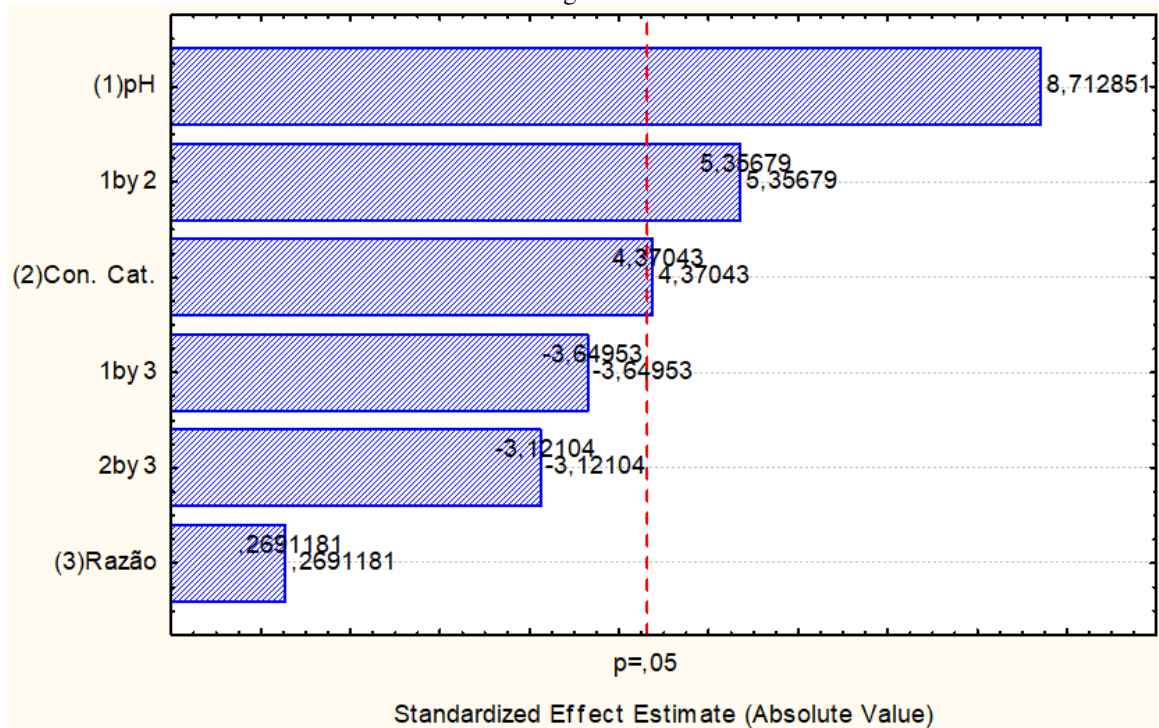


Fonte: Autor Próprio (2019).

Quando comparados os gráficos das Figuras 14 e 16, pode-se notar nos ensaios 7 e 8 onde os mesmos obtiveram uma menor quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual, mas se observar em relação a degradação nota-se que essa solução se comporta de maneira mais eficaz em pHs básicos, quanto mais ácido, e menos catalisador, menor será a sua degradação (LIN; GUROL, 1998).

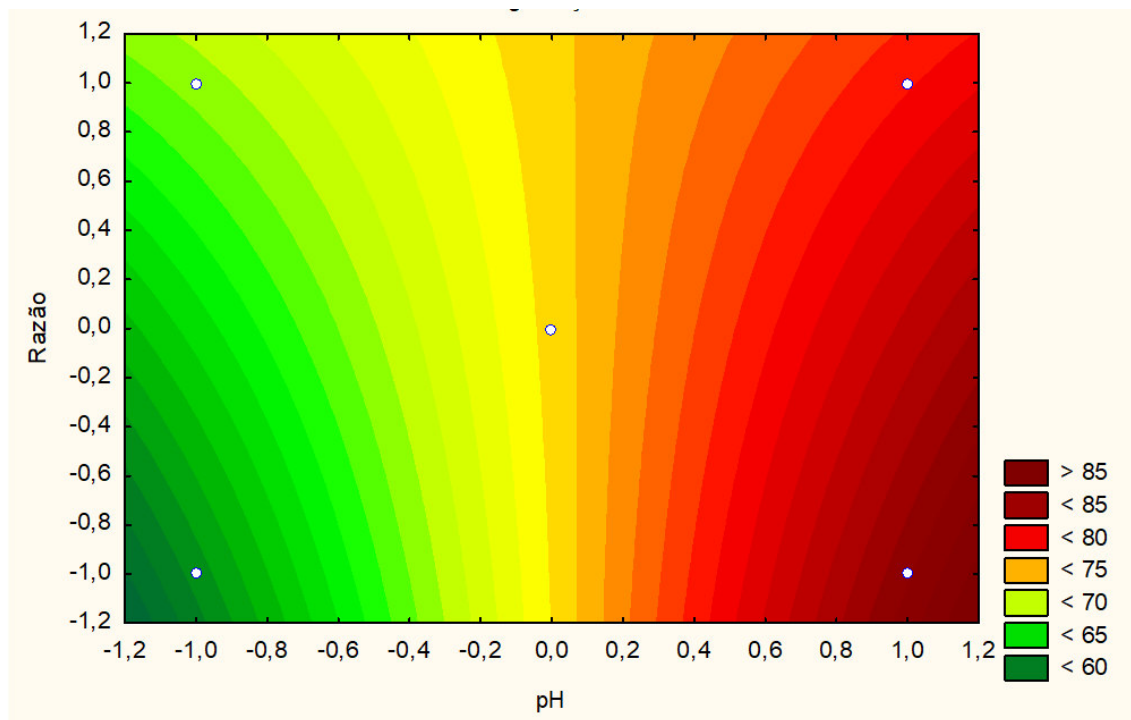
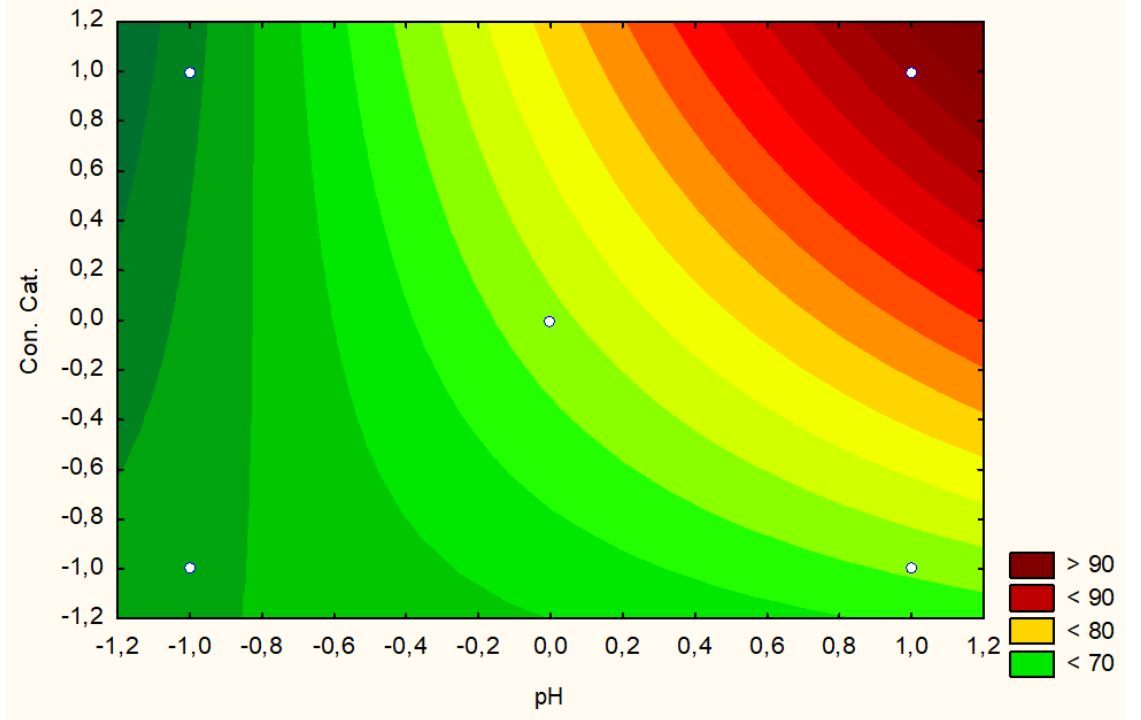
No gráfico Pareto da Figura 18, pode-se observar que as variáveis independentes pH e concentração do catalisador mostraram ser estatisticamente significantes para o processo, já a razão ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$ ) para os valores atribuídos não se mostrou estaticamente significativa, no entanto, a análise da interação entre essas variáveis 1 (pH) e 2 (Concentração do catalisador) apresentaram resultados significativos para a eficiência do processo, ultrapassando o limite de 95% de confiança, com  $R^2 = 0,9303$ .

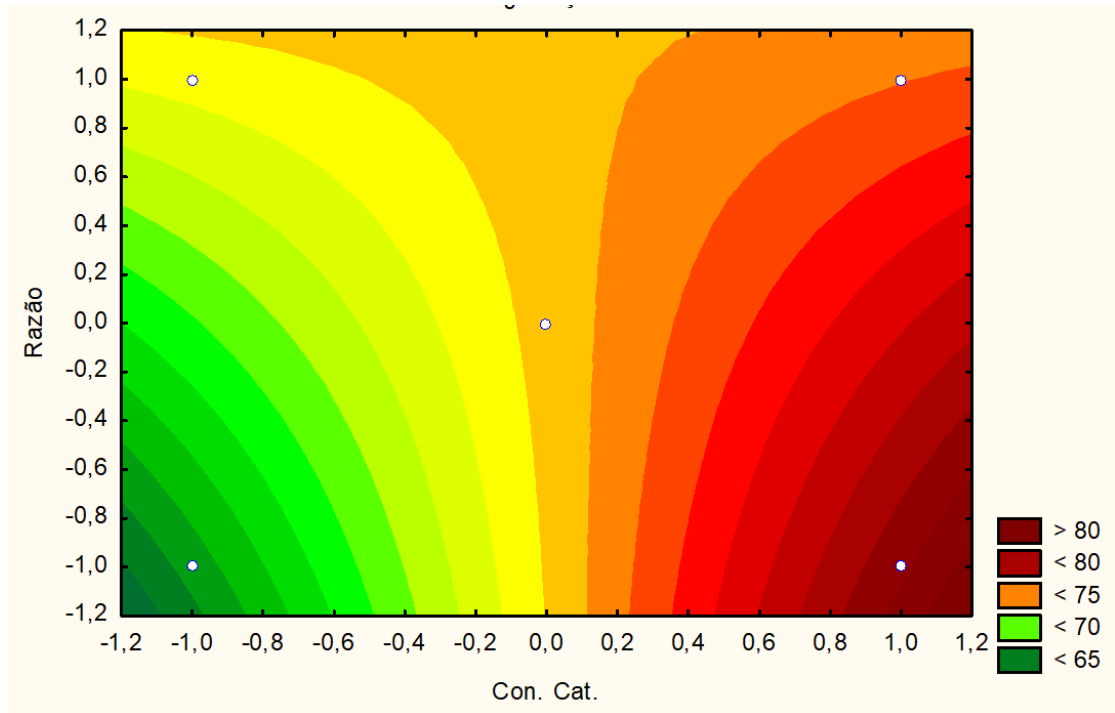
**Figura 18** - Pareto dos efeitos das variáveis independentes e sua interação no percentual de degradação do irgarol.



Fonte: Autor Próprio (2019).

Na Figura 19 a) pH x Concentração do catalisador; b) pH x Razão; e c) Concentração do catalisador x Razão, é possível observar o gráfico de interação entre as variáveis independentes e a variável dependente (percentual de degradação).

**Figura 19** - Gráficos de interação das variáveis relacionados a degradação do irgarol.



Fonte: Autor Próprio (2019).

Com as imagens é possível validar os resultados obtidos nas condições reacionais trabalhadas, quando maior for o pH e maior a concentração do catalisador, maior será o percentual de degradação e a razão utilizada não afeta de maneira significativa o percentual de degradação. Como já foi mencionado o procedimento experimental mais eficiente foi o ensaio 4 em pH básico e com maior concentração de catalisador, quando observados os gráficos gerados pelo software é possível reiterar a veracidade dos resultados obtidos.

## 6 CONCLUSÕES

Obteve-se um bom comportamento na degradação do poluente, com uma curva experimental obtida com um  $R^2=0,9303$ . A Microscopia Eletrônica de Varredura e o potencial zeta só vieram a confirmar as informações já existentes na literatura sobre os óxidos de ferro empregados nos POA's, determinou-se o tamanho do catalisador  $Fe_3O_4$  aproximadamente 230 a 250 nanômetros o mesmo possui forma indefinida, em pH 7.10 aproximadamente e possível observar o potencial de carga zero.

Encontrou-se uma equação da reta onde  $Y = 259,91x + 0,0348$  com um  $R^2 = 0.9985$ , e pode-se encontrar com facilidade as concentrações do  $H_2O_2$  residual após a degradação do poluente de maneira rápida e eficiente.

Pode-se montar o planejamento fatorial com as variáveis já definidas anteriormente e através da análise CLAE foi possível determinar tanto as concentrações do poluente através da equação da reta gerada pela curva de calibração da solução pai do irgarol ( $Y = 5901,5x + 34811$  com um  $R^2 = 0.9993$ ) quanto as áreas após a degração (fornecidas pelo equipamento).

O fotocatalisador magnético  $Fe_3O_4$  apresentou atividade fotocatalítica e melhor eficiência na degradação da tinta anti-incrustante irgarol sob condições básicas (pH = 9.0), com concentração de catalisador de  $0,075 \text{ g L}^{-1}$  e Razão  $H_2O_2/Fe^{3+}$  de 1:1.

Pode-se afirmar após estudo que nas presentes condições experimentais utilizadas, a magnetita se apresenta como catalisador promissor para realizar tal tipo de reação. Seu destaque deve-se à sua simplicidade operacional, sem geração de lodo e fácil separação por se um catalisador magnético.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aumentar o tempo experimental, visto que após 40 minutos de reação ainda restou considerável quantidade  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas soluções degradadas (Figura 14), e com isso buscar o aperfeiçoamento do processo.

Aumentar as proporções na quantidade de catalisador ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pois a maior quantidade utilizada (0,075 g) mostrou-se mais eficiente para esse processo e conforme a Figura 17 pôde-se notar que esse parâmetro ficou bem próximo da linha de importância estatística, ou seja, aumentar esse valor pode melhorar o procedimento experimental.

Aumentar as proporções na razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ , pois estatisticamente esse parâmetro pouco influenciou na melhoria de degradação do poluente estudado.

Fazer a difração de Raio-X e a Fazer a curva magnética do catalisador ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), afim de definir a eficiência máxima do catalisador e sua recuperação.

Montar os ensaios ecotoxicológicos para o poluente em questão.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A., FERRAZ A., CONTRERAS, D., RODRÍGUEZ J. **Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos Redutores de ferro.** Universidade de São Paulo, 2007.
- ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. **Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation.** Journal of Environmental Chemical Engineering v. 3, pp. 46–51, 2015.
- ALMEIDA E.; DIAMANTINO T.C.; DE SOUSA, O. **Marine paints: The particular case of antifouling paints.** Prog. Org. Coat. 59: 2-20. 2007.
- ALVES, E. W. **Método multiresíduo para determinação de biocidas utilizados em tintas anti-incrustantes de terceira geração.**, Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande – furg, Rio Grande, 2011.
- ALZIEU, C.; HERAL, M.; THIBAUD, Y.; DARDIGNAC, M.; FEUILLET, M.; **Rev. Inst. Péches Maritime 1982**, 45, 101.
- ARAUJO, F. V. F, 2008, **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (FeO) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. **Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent.** Chemosphere. v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.
- BARROS, N. B.; SCARMINIO, S. I.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 3. ed. Ed. Unicamp: Campinas, 2007.
- BAALOUSHA, M. **Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: influence of particule concentracion, pH and natural organic matter.** Sci. Total environ. 407 (6), 2093-2101, 2009.
- BENATTI, C. T.; TAVARES, C. R. G. **Fenton's Process for the Treatment of Mixed Waste Chemicals.** In: PUZYN, T. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update.** Editora: InTech. 2012, cap.10.
- BIGDA, R.J., **Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment.** Chemical Engineering Progress, 62-66, December 1995.
- BILA, DANIELE M.; DEZOTTI, MÁRCIA. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências.** Química Nova, Rio de Janeiro, v. 30, n. 3, p. 651-666, fev. 2007.
- BOTTREL, S. E. C. **Avaliação da remoção da Etilenotriuréia (ETU) e 1,2,4-Triazol através de processos oxidativos avançados e adsorção.** Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Belo Horizonte, 2012.



BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; SANTOS JR, B. R. A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. **Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente.** Química Nova, v.30, n.3, p.548-553, 2007.

BRILLAS, E.; SIRES, I.; OTURAN, M. A. **Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry.** Chemical Reviews, v. 109, p. 6570-6631, 2009.

CALADO, B. B.; ARMAD, S.M; ALMEIDA, C.; NENG, N. R.; NOGUEIRA, J. M.F. **Determination of trace levels of irgarol in estuarine water matrices by bar adsorptive microextraction.** Universidade de Lisboa, Portugal, 2016.

CASTRO, J. P., FARIAS, P. **Projecto de Investigação: Oxidação Química com Reagente de Fenton, 2001.** Disponível em: <https://paginas.fe.up.pt/~pea01028/PI.htm>. Acesso em: 05/10/2019.

CASTRO, Í. B.; WESTPHAL, E. FILLMANN, G. **Tintas anti-incrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático.** Quím. Nova , São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1021-1031, 2011.

CATRINESCU, C. et al. **Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Feexchanged pillared bidellite.** Water Research, v.37,1154-1160, 2003.

CAVALCANTE, A. M. **Técnicas oxidativas para a remoção de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo.** 2005. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

CHEN, H.; ZHANG, Z.; YANG, Z.; YANG, Q.; LI, B.; BAI, Z. **Heterogeneous fenton like catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS.** Chemical Engineering Journal 273, pp. 481–489, 2015.

COEY, J. M. D.; **Atom. Energy Rev.** 1980, 18, 73.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses.** 1. ed. New York: VCH,1996.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. V. A.; LAGO, R. M.; J. HAZARD. **Mater.** 2006, 129, 171.

DINIZ, L. G. R.; FRANCO, T. C. R. S.; DE JESUS, M. S. **Principais métodos para análise do anti-incrustante irgarol em ambientes marinhos e avaliação da ecotoxicidade.** Cadernos de Pesquisa, 2012.

DOS SANTOS, A.; COSTA, G. DA S.; ZAMORA P. P. **Remediação de solos contaminados por processos fenton: uma revisão crítica.** Quim. Nova, Vol. 40, No. 3, 327-333, 2017.

FELIZZOLA, J. F. **Especiação de Compostos Butílicos de Estanho em Sedimentos Superficiais da Baía de Todos os Santos**. Dissertação, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

FENT, K.; **Toxicol. Lett.** 2003, 140-141, 353.

FENTON, H. J. H. **Oxidation of tartaric acid in presence of iron.***Journal Chemical Society*, v.65, p. 899-910, 1894.

FERNANDEZ, M. A.; PINHEIRO, F.; **Int. J. Environ. Health** 2007, 1, 427.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.

FIGUREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental**. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2014.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. **Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems**. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, n. 1, p. 1- 12, 2008.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. São Carlos, 2002. 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

GODOI, A.F.L.; FAVORETO R.; SANTIAGO, SILVA M. **Contaminação ambiental por compostos organoestânicos**. *Quím. Nova.* 26(5): 708-716. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000500015>, 2003.

GUIMARAES, I. R.; OLIVEIRA, L. C. A.; QUEIROZ, P. F.; RAMALHO, T. C.; PEREIRA, M.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; **Appl. Catal.**, A 2008, 347, 89.

HALL, L. W.; GIDDINGS, J. M.; SOLOMON, K. R.; BALCOMB, R. **Crit. Rev. Toxicol.** 1999, 29, 367.

HERRMANN, J. M. **Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants**. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J.C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L.F.V. **A Utilização de Processos Oxidativos Avançados na Descontaminação do Meio Ambiente**, 2000. IMO; **Antifouling Systems, International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships, International Maritime Organization: London**, 2005.

KETATA, I.; DENIER, X.; HAMZA-CHAFFAI, A.; MINIER, C.; **Comp. Biochem. Physiol., Part C: Toxicol. Pharmacol.** 2008, 147, 261.

KONSTANTINO, I. K.; ALBANIS, T. A. **TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanism investigations.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. M. **Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems.** Environ. Sci. Technol. v. 37, 1150-1158, 2003.

LIN, S.S.; GUROL, M.D. **Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxides: kinetics, mechanism and implication.** Environmental Science and Technology, v. 32, 1417-1423, 1998.

MACHADO, L. L. **Utilização de compósito carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis.** 2007. 168f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UFSC. Florianópolis, 2007.

MACHULEK, J., A.; QUINA, F. H.; GOZZI, F.; SILVA, V. O.; FRIEDRICH L. C.; MORAES, J. E. F. **Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants.** In: PUZYN, T. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update.** Editora: InTech. 2012. cap. 11.

MARTINS, T. C. **Application process Fenton-like system in batch and continuous flow in degradation of textile effluent.** 2013. 99 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos) - Universidade Estadual do Oeste do Parana, Toledo, 2013.

MELONIO, J. C. **Estudo catalítico da degradação do anti-incrustante irgarol através do processo fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como catalisador.** Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

MORAVIA, W. G., LANGE, L. C., AMARAL, M. C. S. **Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado.** Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 2011.

OKAMURA, H.; AOYAMA, I.; TAKAMI, T.; MARUYAMA, T.; SUZUKI, Y.; MATSUMOTO, M.; KATSUYAMA, I.; HAMADA, J.; BEPPU, T.; TANAKA, O.; MAGUIRE, R. J.; LIU, D.; LAU, Y. L.; PACEPAVICIUS, G. J. **Mar. Pollut. Bull.** 2000, 40, 754.

OKAMURA, H.; MIENO, H. **Handbook of Environmental Chemistry: Antifouling Paints Biocides.** Konstantinou, I. K., ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2006, cap. 9.

OKAMURA, H.; SUGIYAMA, Y. **Chemosphere.** 2004, 57, 739.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão.** Química Nova, São Paulo, v. 36, p. 126-130, 2013. ISSN 01.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. **Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications—a review**. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 44 (2014) 2577–2641.

OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; EDELAHI, M. C.; PODVORICA, F. I.; EL KACEMI, K. **Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes** Chemical Engineering Journal 171, pp. 127–135, 2011.  
OYAMA, S. T; SOMORJAI, J. **chem. Educ.** 65,765, 1986.

PAL, A.; GIN, K. Y.; LIN, A. Y.; REINHARD, M. **Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects**. Science of The Total Environment, v. 408, n. 24, p. 6062-6069, 2010. ISSN 0048-9697.

PARADAS, W. C.; A. FILHO, G. M. **Are metals of antifouling paints transferred to marine biota? Brazil journal oceanography**. São Paulo, v. 55, n. 1, 2007.

PARSONS, S. **Advanced Oxidation processes for water and wastewater treatment**. IWA Publishing. 2005.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. **Por que otimização multivariada?** Engenharia Sanitária e Ambiental. v.10, n.2, p.106-110, 2005.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. **Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 36, p. 1-84, 2006.

PORTO, José Henrique. **Sustentabilidade e Responsabilidade Social**. Vol. 3. Belo Horizonte – MG. Editora: Poisson, 2017.

PRUCEK, R.; HERMANEK, M.; ZBORIL, R.; **Appl. Catal. A** 2009, 366, 325.  
RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. **Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution**. Chemical Engineering Journal, v. 151, n. 1-3, p. 10-18, 2009.

ROCHA, E. M. R.; MOTA, F. S.; VILAR, V. J. P. BOAVENTURA, R. A. R. **Comparative analysis of trace contaminants in leachates before and after a pre- oxidation using a solar photo-Fenton reaction**. Environmental Science and Pollution Research International 20, pp. 5994–6006, 2013.

SAKKAS, V. A. ET AL. **Survey for the occurrence of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment of greece**. Environmental Science & Pollution Research, n. 9, p. 327-332, 2002.

SAKKAS, V. A.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A.; **J. PHOTOCHEM. Photobiol.**, A 2002a, 147, 135.

SANTANA, G. P.; RAMOS, A. M.; FABRIS, J. D.; **Quim. Nova** 2008, 31,430.

SANTOS, E. M. A.; NASCIMENTO, A. T. P.; PAULINO, T. R. S.; BARROSO, B. C. S.; AGUIAR, C. R. **Reator anaeróbico tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil.** Universidade Federal do Ceará - Fortaleza (CE), 2017.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M.; **Iron Oxides in the Laboratory**, 2nd ed., VCH: Weinheim, 2000.

SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. **Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts.** *Catalysis Communications*. v. 10, p. 178-182, 2008.

SILVA, M. J.; BERNADOU, J. P.; GARCIA, A.; *Anais do 49º Congresso internacional de tecnologia metalúrgica e de materiais*, Anhambi, Brasil, 1994.

SOUZA, F. S. **Degradação de poluentes emergentes por processos oxidativos avançados (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/Fe<sup>2+</sup>, O<sub>3</sub>/UV/Fe<sup>2+</sup>) visando o tratamento de efluentes hospitalares.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2016.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **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.

THOMAS, K. V.; MCHUGH, M.; WALDOCK, M. *Sci. Total Environ.* 2002, 293, 117.

WHOI - **Woods Hole Oceanographic Institute, 1952, the Prevention of Fouling with Toxics.** pp. 241-263. In: *Marine Fouling and Its Prevention*. Menasha, George Banta Publishing Co.

YEBRA, D. M.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K.; *Prog. Org. Coat.* 2004, 50, 75.

YELLISHETTY, M.; RANJITH, P.G.; THARUMARAJAH, A. **Iron ore and steel production trends and material flows in the world: Is this really sustainable?** *Resources, Conservation and Recycling*, p. 1084-1094, 2010.

YIKRAZUUL, 2008, **Irgarol 1051 estrutura química.** Disponível em <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cybutryne.svg>>. Acesso em 03 de Outubro de 2019.