

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DE LÍQUIDOS IÔNICOS BASEADOS EM
IMIDAZÓLIO UTILIZANDO PROCESSOS FENTON, FOTO-FENTON
E FOTO-FENTON SOLAR**

Autor: Nayara Silva Lima

Orientadores: Prof. Dr. Álvaro Silva Lima

Prof^ª. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2014

DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DE LÍQUIDOS IÔNICOS BASEADOS EM IMIDAZOLIO
UTILIZANDO PROCESSOS FENTON, FOTO-FENTON E FOTO-FENTON SOLAR

Nayara Silva Lima

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Dr. Álvaro Silva Lima, Ph.D.

Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti, D. Sc.

Dra. Silvia Maria Egues Dariva, D. Sc.

Dra. Maria Nogueira Marques, D. Sc.

Dra. Mônica Maria Diniz Leão, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

L732d Lima, Nayara Silva.

Degradação oxidativa de líquidos iônicos baseados em imidazólio utilizando processos Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton solar / Nayara Silva Lima; orientação [de] Dr. Álvaro Silva Lima, Dr^a Eliane Bezerra Cavalcanti. – Aracaju: UNIT, 2014.

104 f.: Il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, 2014.

1. Líquidos iônicos. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Fenton. 4. Foto-Fenton.
5. Foto-Fenton solar. I. Lima, Álvaro Silva (orient.). II. Cavalcanti, Eliane Bezerra
(orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 661.1.046.54-047.44

“Não desista enquanto você ainda for capaz de fazer um esforço a mais. É nesse algo a mais que está a sua vitória.”

Roberto Shinyashiki

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por ter me dado a vida e a oportunidade concedida de adquirir conhecimentos, por nunca ter permitido que desistisse mediante vários obstáculos enfrentados.

Aos meus pais, pela oportunidade a educação sem medir esforços, pelo amor e pela torcida sempre em primeiro lugar. Aos meus sobrinhos que me distraíam diante da correria.

Ao Edmar, fiel lutador em defesa da realização dos meus sonhos sem medir nenhum esforço para a realização destes.

À Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti, grande amiga, obrigada pela atenção e incentivo aos caminhos que tenho seguido. Ao Dr. Álvaro Silva Lima, idealizador deste trabalho, obrigada pelos ensinamentos e pela atenção.

À Dra. Maria Nogueira Marques, obrigada por toda compreensão e ajuda nos cromatográficos.

Ao grupo PATH em nome do prof. Dr. João Araújo Pereira Coutinho, os quais nos forneceram os líquidos iônicos, para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica, Igor Leonardo Ribeiro Rodrigues e Éverton Marinheiro Souza, obrigada por toda ajuda. Como também, a Fernando, Ornellas, Jucielly e todo pessoal do Laboratório de Tratamento de Efluentes.

Aos funcionários do ITP, do LTA (UFS), em especial Carla Crislan de Souza Bery e o prof Gabriel Francisco da Silva.

Ao prof. José do Patrocínio Hora Alves, do ITPS, em especial Dayane Melo e Tamara Tatiana Souza.

A todos discentes e docentes do Programa de Engenharia de Processos.

À FAPITEC/SE pela bolsa concedida.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DE LÍQUIDOS IÔNICOS BASEADOS EM IMIDAZOLIO UTILIZANDO PROCESSOS FENTON, FOTO-FENTON E FOTO-FENTON SOLAR

Nayara Silva Lima

Líquidos iônicos (LI's) são compostos orgânicos com características iônicas que apresentam baixo ponto de fusão (<100 °C) e pressão de vapor. Estes compostos são formados por um ânion, (tal como: cloreto, acetato, dicianamida), um cátion constituído por um coração catiônico (por exemplo: imidazólio, piridínio, piperidínio) e uma porção alquílica de comprimento variado. Esta formação pode ser manipulada de modo a se ter propriedades desejáveis, portanto estes solventes são denominados *design solvents*. Estas possibilidades aumentam o número de aplicações dos LI's. Consequentemente, esses compostos podem ocorrer nos efluentes industriais mesmo que em pequenas concentrações, necessitando de metodologias para a sua degradação. Este trabalho aplicou diferentes processos de oxidação avançada (Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton solar) na degradação de LI imidazólio: cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio, [C₂mim]Cl; cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, [C₄mim]Cl; cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio, [C₆mim]Cl e cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio [C₈mim]Cl a 25 mM. A análise dos LI's foi realizada em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector UV-Vis. Inicialmente avaliou-se o efeito do [Fe²⁺] e [H₂O₂], para os quais a condição com melhor valor de degradação foi 20 mM e 500 mM, respectivamente. Foi analisada a degradação de cada LI, na medida que aumenta a cadeia alquílica a degradação é dificultada. O teor de carbono orgânico (COT) no processo de degradação do [C₂mim]Cl durante 6 h, obteve redução máxima de 66,4% para o processo foto-Fenton solar, seguido do foto-Fenton e Fenton (19,8% e 11,40%, respectivamente). Foram identificados e quantificados três intermediários aromáticos (cloreto de 1-metil-3-metilimidazólio, cloreto de 1-metilimidazólio e cloreto de imidazólio), quatro ácidos carboxílicos (acético, fórmico, oxálico e fumárico) e íons inorgânicos como NO₃⁻, Cl⁻ e SO₄⁻².

Palavras-chave: Líquido iônico, Processos Oxidativos Avançados, processo Fenton, degradação, imidazólio.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

OXIDATIVE DEGRADATION OF IMIDAZOLIUM-BASED IONIC LIQUIDS USING PROCESSES FENTON, PHOTO-FENTON AND SOLAR PHOTO-FENTON

Nayara Silva Lima

Ionic liquids (IL's) are organic compounds with ionic characteristics that have low melting point (<100 °C) and vapor pressure. These compounds are formed by an anion (such as chloride, acetate, dicyanamide), a cation comprises a cationic heart (for example imidazolium, pyridinium, piperidinium) and one alkyl moiety of varying length. This training can be manipulated to have desirable properties, therefore these solvents are solvents called design. These possibilities increase the number of applications of IL's. Consequently, these compounds can occur in industrial effluents even in small concentrations, requiring methodologies for its degradation. This work has applied various advanced oxidation processes (Fenton, photo-Fenton and solar photo-Fenton) imidazolium degradation IL: 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, [C₂mim]Cl; 1-butyl -3- methylimidazolium chloride [C₄mim]Cl; 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride, [C₆mim]Cl and 1-octyl-3-methylimidazolium chloride [C₈mim]Cl 25 mM. The analysis was performed on LI's high performance liquid chromatography (HPLC) with UV-Vis detector. Initially we evaluated the effect of [Fe²⁺] and [H₂O₂] for which the condition with better degradation value was 20 mM and 500 mM, respectively. Degradation of each IL, which increases as the alkyl chain is hampered degradation was analyzed. The organic carbon content (TOC) in the degradation process [C₂mim]Cl durante 6 h, obtained maximum reduction of 66.4 % for the solar photo-Fenton process, followed by photo-Fenton and Fenton (19.8 % and 11,40% respectively). Three aromatic intermediates (1-methyl-3-methylimidazolium chloride, 1-methylimidazolium chloride and imidazolium chloride), four carboxylic acids (acetic , formic, fumaric and oxalic acids) and inorganic ions have been identified and quantified as NO₃⁻, Cl⁻ and SO₄⁻² .

Keywords: Ionic Liquid, Advanced Oxidation Processes, Fenton process, degradation, imidazolium.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS GERAL.....	04
2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	04
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1 LÍQUIDOS IÔNICOS	05
3.2 Toxidade dos Líquidos Iônicos	08
3.3 Degradabilidade dos Líquidos Iônicos.....	09
3.4 Processos Oxidativos Avançados.....	11
3.4.1Processo Fenton	12
3.4.2Processo Foto-Fenton.....	16
3.4.3Processo Foto-Fenton Solar	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	21
4.1 MATERIAIS.....	21
4.2 Aparato experimental.....	22
4.3 Procedimento experimental.....	23
4.4Condições Experimentais	24
4.4.1Processo Fenton	24
4.4.2Processo Foto-Fenton.....	24
4.4.3Processo Foto-Fenton Solar	25
4.5 Procedimento analítico.....	25
4.5.1Qualificação e Quantificação dos líquidos iônicos	25
4.5.2 Determinação do Carbono Orgânico Total (COT).....	25
COT teórico	26
4.5.3 Identificação e evolução de intermediários aromáticos e ácidos carboxílicos gerados	26
4.5.4Taxa de remoção.....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA DE CADA LÍQUIDO IÔNICO	28
5.2 Otimização da degradação oxidativa do [C ₂ mim]Cl	29
Efeito da concentração de H ₂ O ₂ inicial	29
Efeito da concentração de Fe (II).....	30
5.3 Influência do tamanho da cadeia alquílica do LI na degradação oxidativa.....	31
5.4 Processo de oxidação dos LIs pelo processo foto-Fenton.....	32
5.5 Processo de oxidação dos LIs pelo processo foto-Fenton solar.....	34
5.6 Estudo cinético.....	36
5.7 Identificação e evolução de intermediários aromáticos e ácidos carboxílicos gerados.....	38
5.8 Íons inorgânicos liberados.....	44
5.9 Sequência da reação proposto para a mineralização do [C ₂ mim]Cl.....	46
5.10Análise do Carbono Orgânico Total.....	47
COT teórico.....	47
COTexperimental.....	48
6. CONCLUSÕES.....	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	54

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1:** Estrutura química dos cátions: a) imidazólio, b) piridínio, c) morfolínio, d) pirrolidínio e e) piperidínio.....05
- FIGURA 2:** Estrutura química dos líquidos iônicos estudados: (i) [C₂mim]Cl, (ii) [C₄mim]Cl, (iii) [C₆mim]Cl e (iv) [C₈mim]Cl.....22
- FIGURA 3:** Esquema dos equipamentos utilizados nos experimentos.....23
- FIGURA 4:** Esquema do reator utilizado nos experimentos, (a) Utilizado no processo Fenton, (b) Utilizado no processo foto-Fenton assistido e (c) Utilizado no processo foto-Fenton.....23
- FIGURA 5:** Degradação do C₂mimCl em um sistema Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) a diferentes concentrações de H₂O₂ (condição experimental: [C₂mimCl]= 25 mM, Fe²⁺= 20 mM, pH=3,0 e T= 25 °C). Concentrações de H₂O₂ de (●) 50 mM, (□) 100 mM, (○) 200 mM, (▲) 300 mM, (◆) 400 mM e (■) 500 mM.....29
- FIGURA 6:** Efeito da concentração do Fe²⁺ na degradação do C₂mimCl em um sistema H₂O₂/Fe²⁺ (condição experimental: [C₂mimCl]= 25 mM, [H₂O₂]= 50 mM, pH= 3,0 e T= 25 °C). Concentrações do íon Fe²⁺ de (●) 0,5 mM, (▲) 1 mM, (■) 5 mM, (○) 10 mM e (◆) 20 mM.....30
- FIGURA 7:** Degradação dos líquidos iônicos em um sistema H₂O₂/Fe²⁺ (condição experimental: [LI]= 25 mM, [H₂O₂]= 50 mM, [Fe²⁺]= 5 mM, pH= 3,0 e T= 25 °C). Líquidos iônicos (◆) [C₂mim]Cl, (●) [C₄mim]Cl, (▲) [C₆mim]Cl e (■) [C₈mim]Cl.....32
- FIGURA 8:** Degradação dos líquidos iônicos em um sistema H₂O₂/Fe²⁺/UV (condição experimental: [LI]= 25 mM, [H₂O₂]= 50 mM, [Fe²⁺]= 5 mM, pH= 3,0, T= 25 °C e potência da lâmpada= 6 W). Líquidos iônicos (◆) [C₂mim]Cl, (●) [C₄mim]Cl, (▲) [C₆mim]Cl e (■) [C₈mim]Cl.....33
- FIGURA 9:** Radiação solar da cidade de Aracaju-SE, Brasil no período de um ano (a), mês (b) e dia (c). Fonte: www.inmet.gov.br.....34
- FIGURA 10:** Degradação dos líquidos iônicos em um sistema H₂O₂/Fe²⁺ solar (condição experimental: [LI]= 25 mM, [H₂O₂]= 50 mM, [Fe²⁺]= 5 mM, pH= 3,0 e T= 25 °C). Líquidos iônicos (◆) [C₂mim]Cl, (●) [C₄mim]Cl, (▲) [C₆mim]Cl e (■) [C₈mim]Cl.....35
- FIGURA 11:** Cromatograma da degradação do [C₂mim]Cl. pelo processo Fenton (condições experimentais: [C₂mimCl] = 25 mM, [Fe²⁺] = 5 mM, [H₂O₂]=50 mM, pH=3 e T= 25 °C). (1) Padrão do [C₂mim]Cl, (2) Padrão do [C₁mim]Cl, (3) Padrão do [C₁im]Cl, (4) Padrão do [Im]Cl e (5) Curva de degradação do [C₂mim]Cl.....39

FIGURA 12: Curvas dos sub-produtos originados pelo processo de degradação do [C₂mim]Cl em um sistema H₂O₂ / Fe²⁺ (condições experimentais: [C₂mimCl] = 25 mM, [Fe²⁺] = 5 mM, [H₂O₂]=50 mM, pH=3 e T= 25 °C). Intermediários aromáticos gerados: (♦) [C₂mim]Cl, (●) [C₁mim]Cl, (■)[C₁im]Cl e (▲) [Im]Cl.....40

FIGURA 13: Curvas dos sub-produtos originados pelo processo de degradação do [C₂mim]Cl em um sistema UV/H₂O₂/Fe²⁺ (condições experimentais: [C₂mimCl] = 25 mM, [Fe²⁺] = 5 mM, [H₂O₂]=50 mM, pH=3, T= 25 °C e potência da lâmpada de 6 W). Intermediários aromáticos gerados: (♦) [C₂mim]Cl, (●) [C₁mim]Cl, (■)[C₁im]Cl e (▲) [Im]Cl.....41

FIGURA 14: Curvas dos sub-produtos originados pelo processo de degradação do [C₂mim]Cl em um sistema foto-Fenton solar (condições experimentais: [C₂mimCl] = 25 mM, [Fe²⁺] = 5 mM, [H₂O₂]=50 mM, pH=3, T= 25 °C). Intermediários aromáticos gerados: (♦) [C₂mim]Cl, (●) [C₁mim]Cl, (■)[C₁im]Cl e (▲) [Im]Cl.....42

FIGURA 15: Evolução de ácidos carboxílicos gerados durante os processos com condição experimental: [C₂mimCl]= 25 mM, [H₂O₂] = 50 mM, [Fe²⁺]= 5 mM, pH= 3,0, T= 25 ° C. Na figura (a) Fenton, (b) foto-Fenton (potência da lâmpada= 6 W) e (c) foto-Fenton solar. (♦) ácido acético, (■) fórmico e (●) ácido oxálico.....43

FIGURA 16: Oxidação do nitrogênio a nitrato na solução durante os processos no tratamento de [C₂mimCl]= 25 mM, com [H₂O₂]= 50 mM, [Fe²⁺]= 5 mM, pH= 3,0, T= 25 ° C. (♦) processo Fenton, (■) processo foto-Fenton (potência da lâmpada = 6 W) e (▲)processo foto-Fenton solar.....44

FIGURA 17: A concentração de íons cloreto acumulada durante os processos no tratamento de [C₂mimCl]= 25 mM, com [H₂O₂]= 50 mM, [Fe²⁺]= 5 mM, pH= 3,0, T= 25 ° C. (a) representa os cloretos e (b) representa os cloratos gerados. (♦) processo Fenton, (■) processo foto-Fenton (potência da lâmpada = 6 W) e (▲) processo foto-Fenton solar.....45

FIGURA 18: Evolução do sulfato na solução durante os processos no tratamento de [C₂mimCl]= 25 mM, com [H₂O₂]= 50 mM, [Fe²⁺]= 5 mM, pH= 3,0, T= 25 ° C. (♦) processo Fenton, (■) processo foto-Fenton (potência da lâmpada = 6W) e (▲)processo foto-Fenton solar.....46

FIGURA 19: Sugestão do mecanismo de degradação do [C₂mim]Cl. (1) Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio, (2) Cloreto de 1-metil-3-metilimidazólio, (3) Cloreto de 1-metilimidazólio, (4) Cloreto de imidazólio, (5) Ácido acético, (6) Ácido oxálico e (7) Ácido fórmico.....47

FIGURA 20: Efeito dos processos Fenton, foto-Fenton assistido e solar na degradação do COT (condições experimentais: [C₂mimCl] = 25 mM, [Fe²⁺] = 5 mM, [H₂O₂]=50 mM, pH=3, T= 25 °C). Processos (♦) Fenton, (■) foto-Fenton e (▲) foto-Fenton solar.....48

FIGURA 21: Efeito do processo Fenton na degradação do COT (condições experimentais: [C₂mimCl] = 25 mM, [Fe²⁺] = 5 mM, [H₂O₂]=50 mM, pH=3, T= 25 °C). Compostos: (♦) COT do [C₂mim]Cl, (●)COT do [C₁mim]Cl,

(■) COT do [C₁im]Cl, (▲) COT do [Im]Cl, (◇) COT teórico, (○) COT experimental e (□)COT dos ácidos carboxílicos.....49

FIGURA 22: Efeito do processo foto-Fenton assistido na degradação do COT (condições experimentais: [C₂mimCl] = 25 mM, [Fe²⁺] = 5 mM, [H₂O₂]=50 mM, pH=3, T= 25 °C e radiação assistida de 6 W). Compostos: (◆)COT do [C₂mim]Cl, (●) COT do [C₁mim]Cl, (■) COT do [C₁im]Cl, (▲) COT do [Im]Cl, (◇) COT teórico, (○) COT experimental e (□) COT dos ácidos carboxílicos.....50

FIGURA 23: Efeito do processo foto-Fenton solar na degradação do COT (condições experimentais: [C₂mimCl] = 25 mM, [Fe²⁺] = 5 mM, [H₂O₂]=50 mM, pH=3, T= 25 °C e radiação solar. Compostos: (◆) COT do [C₂mim]Cl, (●) COT do [C₁mim]Cl, (■) COT do [C₁im]Cl, (▲) COT do [im]Cl, (◇) COT teórico, (○) COT experimental e (□) COT dos ácidos carboxílicos51

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Características dos líquidos iônicos utilizados.....	21
TABELA 2: Concentração fixa do íon ferroso em 20 mM e variação da concentração do peróxido de hidrogênio e a razão entre eles.....	24
TABELA 3: Concentração fixa do peróxido de hidrogênio em 50 mM e variação da concentração de íons ferrosos e a razão entre eles.....	24
TABELA 4: Valores dos parâmetros das curvas analíticas dos líquidos iônicos, o valor do coeficiente de correlação (R^2) para a faixa de detecção entre 0,5 a 50 mM.....	28
TABELA 5: Tempos, em minutos, para atingir taxas de remoção constante para diferentes líquidos iônicos nos processos estudados.....	36
TABELA 6: Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação dos LI's nos processos Fenton, foto-Fenton (6 W) e foto-Fenton solar (condições experimentais: [LI]= 25 mM, [H ₂ O ₂]= 50 mM, [Fe ²⁺]= 5 mM, pH= 3,0 e T= 25 ° C).....	37
TABELA 7: [C ₂ mim]Cl e seus derivados identificados pelo HPLC durante o processo de degradação.....	39
TABELA 8: COT teórico de cada líquido iônico.....	47

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos permitiram o franco desenvolvimento do setor industrial no mundo. Vários processos industriais foram estruturados de modo a se utilizar solventes orgânicos. Estes solventes acabam sendo eliminados nas correntes líquidas e contaminam o meio ambiente.

A maioria das indústrias emprega solventes em algum de seus processos de fabricação. Fundamentalmente, são utilizados como veículos para aplicar determinados produtos, tais como pintura, vernizes, lacas, tintas, adesivos, etc., como também em processos de eliminação tais como desengraxantes, agentes de extração, etc. A indústria química emprega solventes para realizar determinados processos e reações entre substâncias previamente dissolvidas ou suspensas no seu interior. Algumas vezes são usados como reativos de partida ou como compostos intermediários de sínteses químicas. A indústria está muito interessada em utilizar os líquidos iônicos porque, ao contrário da maioria dos solventes orgânicos, eles não evaporam e não são inflamáveis.

Embora muitas substâncias iônicas possam fundir sem se decompor, estas normalmente o fazem a temperaturas acima de 200 °C. Portanto, o termo líquido iônico, apesar de se aplicar também a estas, se refere principalmente a algumas substâncias que o fazem próximo a temperatura ambiente. São por definição, sais líquidos compostos de íons que apresentam baixo ponto de fusão (<100 °C) e pressão de vapor. Estes compostos são formados por um ânion, um cátion e uma cadeia alquílica. Esta composição pode ser manipulada de modo a se ter propriedades desejáveis, portanto estes solventes são denominados de *design solvents*.

Estas possibilidades permitem o emprego de LI na captura de CO₂, na extração de biomoléculas por meio de sistemas aquosos bifásicos e na catálise para síntese de biocombustíveis. Portanto, estes compostos podem ocorrer nos efluentes industriais mesmo que em pequenas concentrações, necessitando, portanto de metodologias para a sua degradação.

O desenvolvimento da química levou a produção de líquidos iônicos. Dentre os resíduos industriais, os líquidos iônicos (LI's) são compostos que, devido à sua ampla diversidade de aplicação, podem começar a surgir nos efluentes das indústrias. Eles são um dos mais difíceis

de serem tratados, pois possuem estrutura aromática complexa, tornando-os produtos estáveis e de difícil degradação física, química e biológica.

Tem sido demonstrado que líquidos iônicos baseados no imidazólio têm uma ampla gama de efeitos tóxicos. Em geral, a sua toxicidade correlaciona-se diretamente com o comprimento do substituinte N–alquil no cátion metil- imidazólio enquanto o ânion tem um efeito menor. Estes novos solventes podem ser mais tóxicos para as células do que os solventes convencionais, e isto deve ser tomado em consideração no que diz respeito ao seu destino e persistência no meio ambiente. Os poucos estudos realizados até o momento para investigar a degradabilidade dos líquidos iônicos demonstraram que estes são altamente resistentes à degradação microbiana.

Entre as técnicas aplicáveis ao tratamento de líquidos iônicos, uma variedade de métodos físicos, químicos e biológicos, com o intuito da conversão da matéria orgânica, pode ser utilizada. O tratamento biológico não é o mais utilizado, pois o imidazólio é resistente a esse tratamento.

Estes fatos, associado às exigências mais restritas de padrões de descarga de efluentes, têm levado a esforços recentes de pesquisas por métodos de tratamento mais eficientes. Nesse sentido, várias técnicas de descontaminação vêm sendo propostas por diversos autores, como: degradação do cloreto de 1-butil-3-metilimidazolio através do sistema de Fenton-like (SIEDLECKA *et al.*, 2008); sistema H₂O₂/UV na degradação de líquidos iônicos imidazólio dissolvidos (CZERWICKA *et al.*, 2009); oxidação eletroquímica utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) foi testado para o tratamento de soluções contendo líquidos iônicos (FABIANSKA *et al.*, 2012); degradação do alquilimidazolio e líquidos iônicos do tipo piridínio em um sistema de Fenton-like (SIEDLECKA e STEPNOWSKI, 2009); Degradação do líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio por ultra-sons e ferro de valência zero/carbono ativado (ZHOU *et al.*, 2013 a). Dentre as técnicas, a literatura relata os processos oxidativos avançados (POAs) como principal tipo de tratamento.

Um dos processos oxidativos avançados (POAs), é o reagente Fenton, o qual é baseado na geração de radicais hidroxil a partir do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), catalisada por íons ferrosos (Fe⁺²). A sua grande vantagem em relação a outros POAs é quanto ao seu custo. Os POAs conseguem diminuir consideravelmente os poluentes contidos nos efluentes e quando aliado a outro processo, como por exemplo, a fotólise tende a finalizar o processo de despoluição do efluente.

As combinações de processos de tratamento de efluentes também são de grande importância para maior eliminação possível das cargas poluentes. Já no caso dos líquidos iônicos são persistentes no meio e de difícil degradação. Por esta razão a combinação de processos é extremamente pertinente.

A realização deste trabalho irá utilizar o processo Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) como também, combiná-lo com a luz UV e com a luz solar para avaliar a degradação dos líquidos iônicos.

Capítulo 2

2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a aplicação dos processos Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton solar na degradação dos líquidos iônicos da família dos imidazólios.

2.1. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos pretende-se:

- Estudar as condições de processos ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) para a degradação de líquidos iônicos utilizando o processo Fenton e aplicar a melhor condição estudada nos processos foto-Fenton e foto-Fenton solar.
- Obter os parâmetros cinéticos dos processos Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton solar;
- Analisar a influência da cadeia alquílica dos LI's sobre a eficiência dos processos Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton solar;
- Analisar os sub-produtos das reações dos três processos quali e quantitativamente.
- Avaliação do comportamento do teor de carbono orgânico em função do tempo para os processos estudados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Líquidos Iônicos

O termo "líquidos iônicos" abrange uma grande diversidade de produtos químicos. São sais de baixo ponto de fusão ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$), pressão de vapor desprezível e grande versatilidade.

Eles costumam resultar da combinação de cátions assimétricos constituído por um coração catiônico (por exemplo imidazólio, piridínio, morfolínio, pirrolidínio e piperidínio, Figura 1), por um ânion orgânico ou inorgânico (ZHOU *et al.*, 2013 (a)) como: cloreto, acetato, dicianamida, dentre outros, e uma cadeia alquílica de tamanho diferenciado.

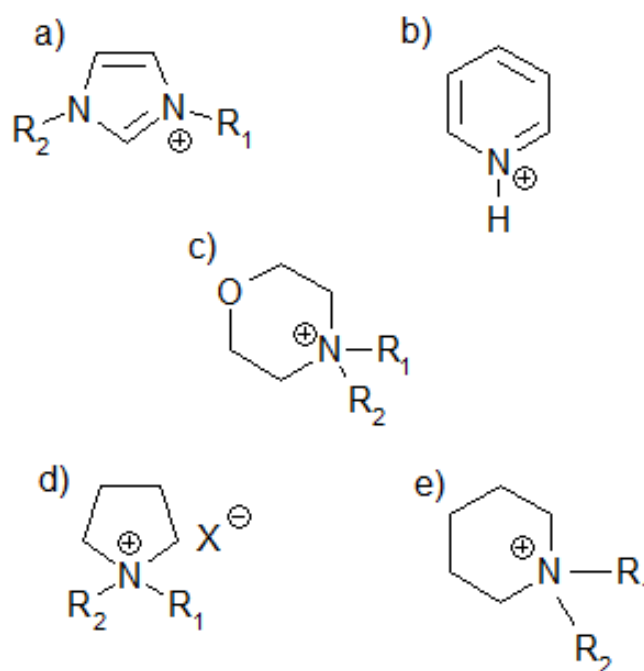


Figura 1: Estrutura química dos cátions: a) imidazólio, b) piridínio, c) morfolínio, d) pirrolidínio e e) piperidínio.

Hoje se sabe que existem 10^6 combinações de cátions e ânions possíveis oferecendo assim, segundo Holbrey e Seddon (1990) e Rogers e Seddon (2002), propriedades

amplamente ajustáveis no que diz respeito a hidrofobicidade, polaridade e comportamento de miscibilidade do solvente. Líquidos iônicos típicos consistem de um cátion orgânico com cargas deslocalizadas e um ânion orgânico ou inorgânico, menor, como BF_4^- ou PF_6^- (SUAREZ *et al.*, 1998). 1-alquil-3-metilimidazólio e N-alquilpiridínio tetrafluoroboratos são dois dos líquidos iônicos mais comuns, permanecendo no estado líquido em uma ampla faixa de temperaturas. Segundo Siedlecka e Stepnowski (2009), os LI's geralmente são constituído por nitrogênio, contendo cátions orgânicos tal como 1-alquil-3-metilimidazólio, ou N-alquilpiridínio e ânions inorgânicos ou orgânicos, que contêm frequentemente flúor, cloro, bromo, etc. O sítio catiônico é ocupado por espécies assimétricas que tendem a inibir o empacotamento cristalino, enquanto o cátion é geralmente caracterizado por deslocalização considerável da nuvem de elétrons, o que impede interação. Esta composição pode ser manipulada de modo a se ter propriedades desejáveis e em função destas propriedades estes solventes são denominados de *design solvents*.

Com base em seu comportamento químico, LI's podem ser divididos em dois grupos: líquidos iônicos apróticos (LIA's) e próticos (LIP's). A estrutura do aprótico baseia-se principalmente em cátions orgânicos volumosos, tais como imidazólio ou de piridínio com substituintes de cadeia alquilica longa e uma grande variedade de ânions tais como Cl^- , Br^- , BF_4^- , PF_6^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, etc. O grupo aprótico pode ser considerado como LI's "clássicos", enquanto os representantes do grupo próticos estão em desenvolvimento recente (PERICA *et al.*, 2013). Os LIP's pertencem a uma família recém-concebida de alifáticos curtos, com uma estrutura diferente do que os LI's "clássicos", que inclui compostos baseados em amins substituídas (monoetanolamina, dietanolamina ou trietanolamina) como cátions e ácidos orgânicos com diferentes números de átomos de carbono (fórmico, propiónico, butanóico, pentanóico isobutanóico) como ânions. Ambas as partes catiônica e aniônica da molécula são orgânicas e têm um peso molecular relativamente baixo (COTA *et al.*, 2007). O potencial de impacto ambiental destes novos LIP's deverá ser menor do que o impacto dos LIA's, devido à sua estrutura mais simples.

Segundo Gordon (2001); Sheldon (2001); Rantwijk *et al.* (2003), os LI's não são voláteis, não são inflamáveis, possuem elevada estabilidade térmica e são excelentes solventes para uma grande variedade de materiais inorgânicos e orgânicos.

Esses compostos também possuem propriedades como: a estabilidade da viscosidade, condutividade térmica elevada, elevada polaridade eletroquímica e a densidade ou miscibilidade com outros solventes podem ser adaptados pela seleção adequada de cátions e

ânions. Estas propriedades tornam-os como uma alternativa ideal para substituir os solventes orgânicos tóxicos convencionais e volátil. LI's já em uso comum envolvem tipicamente cátions orgânicos contendo nitrogênio ou fósforo e ânions tais como cloreto, bis-imida (trifluorometanossulfonil), hexafluorofosfato ou tetrafluorofosfato (ROGERS e SEDDON, 2002; OLIVIER-BOURBIGOU e MAGNA, 2002; WASSERSCHIED e WELTON, 2002).

Nos últimos anos, líquidos iônicos (LI's) têm atraído um interesse considerável por causa de seu potencial industrial e aplicações diversificadas, com base em suas diferentes propriedades ajustáveis (SIEDLECKA *et al.*, 2012). Acredita-se que os LI's podem com sucesso substituir os meios orgânicos voláteis de uma ampla faixa de processos químicos (SIEDLECKA *et al.*, 2011). Fatores que também contribuem para esse interesse são que eles possuem uma ampla faixa em estado líquido a temperatura ambiente, alta estabilidade térmica e química, ampla janela eletroquímica e propriedades físicas e químicas ajustáveis. A pesquisa atual indica que substituição de um solvente orgânico por um LI pode trazer melhorias notáveis em processos conhecidos. Assim, têm sido amplamente utilizados em síntese orgânica, catálise química, armazenamento e transformação de energia, no revestimento e nas biotecnologias (BERMUDEZ, 2010; PHAM *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2013 (b)).

De acordo com os princípios da Química Verde, o projeto de utilização de LI deve em primeiro lugar combinar dois objetivos: propriedades práticas apropriadas e comportamentos ambientalmente amigável. Em outras palavras, os LI's não devem ser persistentes no meio ambiente e devem ser inofensivos para a vida selvagem. Os líquidos iônicos eram considerados como produtos químicos ambientalmente amigáveis, devido à sua pressão de vapor insignificante e, portanto, são uma boa alternativa para as emissões de solventes convencionais tóxicos e voláteis. A perda de LI's é baixa, então uma fonte potencial de poluição do ar ou por inalação é eliminado. A simples redução de tais emissões gasosas, no entanto, não faz automaticamente com que um processo seja ambientalmente amigável, muitos outros fatores devem ser levados em conta antes de tal afirmação seja feita. (STEPNOWSKI e ZALESKA, 2005; SIEDLECKA E STEPNOWSKI, 2009).

A literatura tem relatado várias aplicações diferentes para líquidos iônicos, entre elas pode-se destacar o emprego como catalisador (OLIVIER-BOURBIGOU *et al.*, 2002), integrante do sistema de duas fases aquosas (MARQUES *et al.*, 2013; GUTOWSKI *et al.*, 2003), e solventes para os processos de polimerização (KUBISA, 2004). São aplicados na eletroquímica, espectroscopia, extração e separação de processos (ZARE *et al.*, 2013),

também, como lubrificantes alternativos ou em aplicações de preservação de tecido, (HOLBREY e SEDDON, 1990; PAPAGEORGIOU *et al.*, 1996; ARMSTRONG *et al.*, 1999; LIU *et al.*, 2006) especialmente na extração de síntese (ROGERS e SEDDON, 2002). Eles têm sido estudados e aplicados também em catálise organometálica, organocatálise e biocatálise (BUSZEWSKI & STUDZIŃSKA, 2008; DUPONT *et al.*, 2002; LIU *et al.*, 2010; MATHEWS *et al.*, 2000; MINAMI, 2009; WELTON, 1999). As aplicações de LI's também incluem áreas como a transformação das células a combustível, células solares, sensores e nanoquímica. Eles estão emergindo como lubrificantes, modificadores de fases móveis e fixas e são candidatos para a dissolução da celulose, amido e madeira (WASSERSHEID & WELTON, 2002).

A ampla aplicabilidade de líquidos iônicos nos força a responder a uma pergunta: o que vai acontecer quando o LI passar para o meio ambiente? Sua baixa pressão de vapor garante a proteção do ar a partir das emissões de vapores tóxicos, mas por outro lado sua estabilidade o torna perigoso para a água e o solo (STEPNOWSKI, 2005; STEPNOWSKI *et al.*, 2007). Além disso, algumas estruturas de LI têm o potencial para se tornarem poluentes persistentes, devido à sua elevada estabilidade para os processos de degradação bióticos e abióticos (MARKIEWICZ *et al.*, 2011).

A aplicação em escala industrial pode representar um perigo ambiental como resultado de seu transporte, armazenamento, descarga em águas residuais etc. Portanto, a fim de aplicar de forma responsável os LI's em processos industriais, investigações de seu destino e comportamento no meio ambiente (degradação, adsorção etc) e uma avaliação adequada dos riscos dos LI's no solo e ambiente aquático (toxicidade) deve ser realizada e levada em consideração (SIEDLECKA *et al.*, 2011). De acordo com Liwarska - Bizukoje e Gendaszewska (2013), os LI's como um brometo de alquil- 3-metil- imidazólio são pouco biodegradáveis e co-biodegradáveis, embora a sua biodegradabilidade aumente com o alongamento do comprimento da cadeia alquílica.

3.2 Toxidade Dos Líquidos Iônicos

RANKE *et al.* (2004) e JASTORFF *et al.* (2003) disseram que determinadas quantidades de líquidos iônicos em breve estarão presentes em águas residuárias. Devido à sua alta estabilidade podem se tornar poluentes persistentes e romper sistemas de tratamento clássicos em águas naturais, levando graves ameaças aos ecossistemas aquáticos e terrestres necessitando de outras metodologias para a sua degradação. As mais recentes avaliações

biológicas mostram que líquidos iônicos são mais tóxicos para as células do que os solventes convencionais. Por conseguinte, a remoção e/ou degradação de LI's em vários sistemas ambientais, seria de grande importância (ZHOU *et al.*, 2013 (a)).

Os estudos de toxicidade demonstraram que LI's são geralmente tóxicos na natureza, e sua toxicidade varia consideravelmente entre os organismos e níveis tróficos. A toxicidade de vários líquidos iônicos em microorganismos, invertebrados terrestres, plantas e células humanas foi investigada intensivamente (DOCHERTY E KULPA, 2005; COULING *et al.*, 2006; STUDZINSKA *et al.*, 2009; KUMAR *et al.*, 2009; PHAM *et al.*, 2010), alguns relatam que a toxicidade dos LI's aumenta com o aumento da cadeia alquílica e outros com o aumento da hidrofobicidade.

Os LI's baseados no imidazólio estão entre os primeiros a encontrar aplicações em escala industrial (PETKOVIC *et al.*, 2011). Como resultado, eles têm sido o foco de extenso estudo sobre seus impactos ambientais. Os efeitos biológicos de LI's à base de imidazólio foram relatados pela primeira vez por RANKE *et al.* (2004). MA *et al.* (2010) revelou a toxicidade aguda de brometo de 1-alkil-3-metilimidazólio em algas verdes. Seus efeitos tóxicos também foram demonstrados em células (MCLAUGHLIN *et al.*, 2011) e sistemas enzimáticos (PINTO *et al.*, 2011). No entanto, as informações sobre os seus mecanismos de toxicidade, o que é essencial para a avaliação do risco, é ainda limitada .

Ventura *et al.* (2013) mostram que o caráter tóxico separa os LI's em dois grupos, os aromáticos e os LI's não aromáticos, apresentando diferentes dependências de toxicidade com a solubilidade em água. Em geral, a toxicidade aumenta com a hidrofobicidade. Em outro estudo, Ventura *et al.* (2012) relatou o uso de atividade antimicrobiana como uma metodologia para deduzir a toxicidade dos líquidos iônicos, e que os LI's baseados em imidazólio têm, em geral, os efeitos negativos sobre o crescimento de alguns microorganismos dependentes do ânion e do comprimento da cadeia alquílica.

3.3 Degradabilidade dos Líquidos Iônicos

Os poucos estudos realizados até o momento para investigar a degradabilidade dos líquidos iônicos demonstraram que estes são altamente resistentes à degradação microbiana (GATHERGOOD *et al.*, 2004; COLEMAN e GATHERGOOD, 2011; QUIJANO *et al.*, 2011), verificou-se que os cátions possuem uma elevada resistência para a degradação microbiana, em particular para os compostos mais comuns baseados no imidazólio (GATHERGOOD *et al.*, 2004; ROMERO *et al.*, 2008; DOCHERTY *et al.*, 2007), como por

exemplo, os sais de 1-alkil-3-metil-imidazólio (STOLTE *et al.*, 2008) e estes estudos indicaram que os efeitos adversos sobre as bactérias, algas e peixes foram determinados para alguns compostos (MATZKE *et al.*, 2007; STOLTE *et al.*, 2007; STOLTE *et al.*, 2008; LATAŁA *et al.*, 2009; PHAM *et al.*, 2007).

Mesmo sem ser facilmente biodegradável, o cátion 1-metil-3-octil-imidazólio é parcialmente degradado: enquanto a cadeia lateral hidrofóbica longa é passível de biodegradação, o núcleo permanece resistente à degradação microbiana. Portanto, do ponto de vista ambiental, a liberação desses produtos químicos é um problema para o meio ambiente, apesar da excelência de seu desempenho técnico (SIEDLECKA *et al.*, 2012).

A recuperação de LI's em escala industrial consome uma grande quantidade de energia, caso as soluções sejam muito diluídas, onde qualquer investimento ou custos operacionais possam ser muito alto, a operação de recuperação não é viável, um tratamento eficaz é necessário, antes do descarte final (SIEDLECKA *et al.*, 2011).

LI's poderiam ser tratados em conjunto com as águas residuais municipais. No entanto, algumas aplicações precisam de elementos quimicamente estáveis, que após a sua utilização devem ser regenerados ou recuperados (HAN *et al.*, 2005). Os LI's possuem um potencial de romper sistemas de tratamento clássico (coagulação, floculação, decantação) em águas naturais e se tornarem poluentes persistentes, então requer que novas estratégias sejam desenvolvidas para melhorar a degradabilidade dos compostos recalcitrantes. Quando a recuperação e regeneração eficaz a um custo razoável não for possível, os líquidos iônicos devem ser destruídos adequadamente utilizando processos de oxidação avançada (POA).

A remoção de poluentes orgânicos prejudiciais, presentes nas águas residuais e no solo, utilizando diferentes processos químicos foram investigados. Entre eles, a oxidação pela radiação UV ou ozônio têm sido utilizados com sucesso (BLAKE, 1997; SIEDLECKA e STEPNOWSKI 2006 a, b), De forma a explorar a possibilidade de degradação de LI's utilizando métodos químicos, vários grupos têm focado a sua atenção sobre a degradação oxidativa e térmica do LI's em meios aquosos e uma variedade de processos químicos têm sido investigados, mas a resistência de algumas substâncias químicas persistentes para estes oxidantes forçou a aplicação de novas metodologias conhecidas como processos oxidativos avançados (POA) que são freqüentemente sugeridos como processos eficazes (SIEDLECKA *et al.*, 2010; STOLTE *et al.*, 2010).

3.4 Processos Oxidativos Avançados

Na indústria química, é bastante frequente a produção de efluentes com altas concentrações em compostos orgânicos tóxicos. Estes efluentes apresentam, invariavelmente, elevados valores de COT (carbono orgânico total). Este fato reveste de grande importância o tratamento de tais efluentes antes de sua descarga no meio ambiente (RAMOS, 2009).

Dentre os processos de descontaminação de efluentes, os processos de oxidação avançados (POA) são considerados promissores no tratamento de poluentes orgânicos. A principal tarefa dos POAs é promover formação de radicais livres, em solução aquosa. Os radicais hidroxil são gerados através de diferentes combinações de agentes oxidantes, esse sistema de tratamento é baseado em reações químicas que são ativadas ou não pela ação da luz, bem como um conjunto de sistemas fotocatalíticos (SIEDLECKA e STEPNOWSKI, 2007; SIEDLECKA e STEPNOWSKI, 2006; GULYAS, 1997) e reagem com as substâncias do meio possibilitando a mineralização dessas substâncias.

A imposição de legislações mais restritas ressalta a importância da utilização de métodos de tratamento de efluentes mais eficientes. Neste contexto, os processos oxidativos avançados (POA) têm atraído grande interesse das comunidades científica e industrial. O princípio básico dos POA's é a produção do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), agente oxidante com alto potencial de redução (2,80 V) (HIGARASHI *et al.*, 2000), superior ao do ozônio (2,07 V) e levemente inferior ao do flúor (2,85 V), altamente reativo e não seletivo, degrada substâncias não biodegradáveis e poluentes orgânicos recalcitrantes, atuando como agente oxidante intermediário com tempo de meia vida da ordem de milissegundos. O elevado potencial do radical $\bullet\text{OH}$ justifica a eficácia dos POA do ponto de vista termodinâmico e têm sido aplicados com êxito para a remoção ou degradação de poluentes recalcitrantes (BAUTISTA *et al.*, 2008).

A grande vantagem desses processos é serem processos destrutivos, isto é, os contaminantes são destruídos quimicamente, em vez de sofrerem apenas uma mudança de fase. Devido ao seu alto potencial padrão de redução (Equação 1), ele é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos à gás carbônico, água e íons inorgânicos provenientes dos heteroátomos (NOGUEIRA *et al.*, 2007); (JULIO *et al.*, 2006).



Os radicais hidroxil são fortes oxidantes, que reagem com a maioria dos contaminantes orgânicos, em taxas de difusão controladas, próximas de 10^9 a $10^{10} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$ (ROSIN, 2007).

Neste contexto, três processos de oxidação avançada comuns foram estudados por Stepnowski e Zaleska (2005) (UV, UV/H₂O₂ e UV/TiO₂), para a degradação dos líquidos iônicos cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([C₄mim]Cl), 1-hexil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ([C₆mim][BF₄]), 1-octil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ([C₈mim][BF₄]) e 1-etil-3-etilimidazólio tetrafluoroborato ([C₂mim][BF₄]) em solução aquosa, onde a maior eficiência de degradação para todos os compostos estudados foi conseguida com o sistema H₂O₂/UV.

3.4.1 Processo Fenton

Muitos estudos têm demonstrado que uma variedade de poluentes orgânicos, como o fenol, clorofenol, clorobenzeno, etc, podem ser tratados com reagentes de Fenton. A reação de Fenton é considerada entre os mais promissores métodos de oxidação avançados para remediação de efluentes, degradando compostos orgânicos (MACHULEK *et al.*, 2007). Segundo Flotron *et al.* (2005), é interessante a aplicação do reagente Fenton, por ter um custo moderado, operação simples e potencial oxidativo avançado, devido à formação de radicais hidroxil, que são as espécies oxidantes formadas em soluções aquosas.

O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é utilizado para geração de radicais hidroxil, entretanto, é necessária a adição de ativadores, como sais de ferro, ozônio e/ou luz ultravioleta, para produzir a alta taxa de radicais requerida. Os radicais livres (OH[•]) formados atacam o composto orgânico, levando à sua oxidação completa, produzindo CO₂ e H₂O, ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes (LANGE *et al.*, 2006).

A utilização de sais de ferro para decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio apresenta-se como uma solução de custo menos elevado em relação aos outros processos oxidativos avançados, pois utiliza um catalisador de baixo custo, o sulfato ferroso, que é resíduo de indústrias de produção de aço (CHAMARRO *et al.*, 2001).

Uma interpretação moderna do mecanismo Fenton, considera que outros oxidantes intermediários, como complexos de ferro de alta valência (Fe³⁺_(aq) e Fe⁴⁺_(aq)) são formados durante oxidação de Fe²⁺ a Fe³⁺ (AGUIAR *et al.*, 2007).

De acordo com Nogueira *et al.* (2007), o radical hidroxil é geralmente formado em reações que resultam da combinação de oxidantes ozônio e peróxido de hidrogênio com ou sem irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores. Na reação de Fenton, o Fe^{2+} é oxidado para Fe^{3+} e o H_2O_2 é reduzido para íon hidróxido e radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$) (BIDGA, 1995; BANDARA *et al.*, 1996; KRUTZLER *et al.*, 1999). A reação de Fenton é apresentada na reação 2, onde o radical hidroxil é a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro.



Na ausência de um substrato, o radical hidroxil formado pode oxidar outro íon $\text{Fe}(\text{II})$, como na reação 3:



Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 , cujos passos são dependentes do pH, como mostrado nas reações 4 a 8, formando também íons ferrosos e radicais:



Como pode ser observado na reação 8, o peróxido de hidrogênio pode também atuar como sequestrador de radical hidroxil, formando o radical peroxil ($\text{HO}_2\bullet$), o qual apresenta um potencial de redução menor ($E^0 = 1,42 \text{ V}$) que o radical ($\bullet\text{OH}$), $E^0 = 2,80 \text{ V}$, prejudicando o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de peróxido de hidrogênio, pois neste caso a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação à de Fe^{3+} uma vez que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (equação 4) é muito mais lenta que a decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de Fe^{2+} (reação 2). O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na

degradação de compostos orgânicos foi observado, o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

A potencialidade deste processo para o tratamento de efluentes é enfatizada devido à simplicidade de sua aplicação, pois a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes, não requerendo nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de compostos. Além disso, o ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre. Apesar de tradicionalmente aceito que o radical hidroxil é a espécie que inicia a oxidação de compostos orgânicos na reação de Fenton, alguns estudos têm sugerido outras espécies oxidantes, como intermediários de ferro de alta valência, como FeO_3^+ e o íon ferril FeO_2^+ . É na remoção de cor e compostos orgânicos que o processo Fenton surge como uma alternativa viável ao tratamento de diversos efluentes. Ele pode ser usado como único, pré e pós-tratamento de efluentes.

Vários fatores influenciam a velocidade de degradação, como a estrutura química do contaminante, concentração de íons de ferro e de peróxido de hidrogênio e a carga orgânica presente. Segundo Bidga (1995), a eficiência da oxidação empregando reagente de Fenton depende das condições do meio de reação sendo muito importante o estudo de fatores como: a relação entre a dosagem de oxidante e catalisador, o tipo do catalisador, tempo de reação, pH do meio e temperatura. Sua principal limitação refere-se à estrita faixa de pH em que a eficiência de degradação é máxima (2,5 a 3,0), que tem sido contornada com a utilização de complexos orgânicos de ferro que estabilizam o ferro em uma faixa mais ampla de pH (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Já o tempo da reação depende de variáveis como temperatura e dosagem de reagentes. O término da oxidação depende da relação entre peróxido de hidrogênio e substrato (composto orgânico), e a taxa de oxidação é determinada pela concentração inicial do íon ferro e pela temperatura (BIDGA, 1995; KANG e HWANG, 2000).

O reagente de Fenton pode ter diferentes funções de tratamento, dependendo da relação $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$. Quando a quantidade de Fe^{2+} excede a de peróxido de hidrogênio, o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação química. Já com a relação $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ contrária, o tratamento tem o efeito de oxidação química (NEYENS e BAYENS, 2003; JULIO *et al.*, 2006).

A definição da faixa de dosagem de reagentes varia de acordo com o tipo de efluente. A faixa típica de relação $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ é de 5:1 a 25:1 em massa. As taxas de reação com reagente

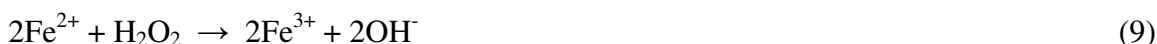
de Fenton aumentam com o aumento da temperatura. Entretanto, quando a temperatura aumenta acima de 40 – 50 °C, a eficiência de utilização do H₂O₂ diminui, devido à sua acelerada decomposição em H₂O e O₂. A maioria das aplicações comerciais do reagente de Fenton ocorre a temperaturas entre 20 e 40 °C (ALVES, 2004).

O pH da reação é muito importante, em virtude de vários fatores, como a estabilidade dos reagentes empregados; tanto o peróxido de hidrogênio quanto os íons ferrosos são mais estáveis em pH ácido (KUO, 1992). Em pH alcalino, o peróxido de hidrogênio é instável, podendo ser decomposto em H₂O e O₂ e seu potencial de oxidação diminui.

O potencial de oxidação dos radicais hidroxil diminui com o aumento do pH, sendo E⁰ = 2,8 V em meio ácido e, em meio básico, tem-se E¹⁴ = 1,95 V, (KIM *et al.*, 1997).

Segundo KIWI *et al.* (2000), diversos experimentos comprovaram que para pH próximo de 3, o radical HO[•] é a espécie mais ativa na degradação de compostos orgânicos.

Para pH < 1, a reação restringe-se à oxidação de Fe²⁺ por peróxido de hidrogênio, conforme reação 9 (KREMER, 2003).



Para pH > 4, íons Fe precipitam na forma de hidróxidos. A faixa ótima de pH é 3 a 3,5, onde Fe(OH)²⁺ é a espécie férrica predominante em solução (MORAES *et al.*, 2004).

De acordo com Bidga (1995), o processo de oxidação empregando reagente de Fenton é composto por quatro estágios, que são:

- a) ajuste de pH: a faixa ideal é entre 3 e 4; para valores de pH elevados, ocorre a precipitação de Fe³⁺.
- b) reação de oxidação: processada em um reator não pressurizado e com agitação. É feita a adição de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio.
- c) neutralização e coagulação: deve ser feito um ajuste de pH na faixa de 6 a 9, para precipitar hidróxido de ferro. Nessa etapa, há a possibilidade de remoção de outros metais pesados por precipitação.
- d) precipitação: o hidróxido de ferro e alguns metais pesados precipitam e podem ser removidos da solução.

Segundo Bacardit *et al.* (2007), a presença de íons inorgânicos, como cloreto ou sulfato, podem reduzir a eficiência do processo de oxidação baseado no radical hidroxil. Tais ânions podem capturar o radical hidroxil, produzindo radicais aniônicos menos reativos, que podem reagir com o peróxido de hidrogênio. A interação do cloreto no mecanismo Fenton, pode ser devido à complexação de Fe^{2+} e Fe^{3+} com Cl^- , conforme equações 10 a 13, ou captura do radical hidroxil (reação 14), que pode promover a geração de radicais Cl^\bullet , que são menos reativos que o radical hidroxil:



3.4.2 Processo Foto-Fenton

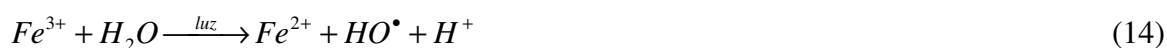
A radiação Ultravioleta é uma alternativa de crescente aplicação na desinfecção de águas de abastecimentos e residuárias. Não se formam subprodutos tóxicos durante a desinfecção, e para manter efeito residual quando aplicada a radiação UV é habitualmente necessária a adição de outros agentes químicos por segurança (USEPA, 1999). Confrontados com revisões de níveis permitidos de cloro no despejo, municípios estão mudando para UV para evitar sistemas caros de descloronização e para eliminar totalmente o uso de cloro prejudicial ao meio ambiente (GERMETEC).

Quando o processo utiliza a radiação ultravioleta (UV), a luz visível com um comprimento de onda (λ), inferior a 450 nm (SAGAWA *et al.*, 2001) ou uma combinação de ambos, junto com o processo é conhecido como o processo de foto-Fenton. O processo de foto-Fenton tem várias vantagens, principalmente um aumento da taxa de degradação e uma menor geração de lodo (MALATO *et al.*, 2002; SALVADORI *et al.*, 2002).

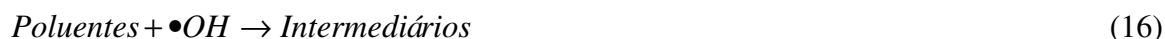
Um estudo realizado por VENKATADRI e PETERS (1993) revela que o tratamento convencional Fenton é mais vantajoso, do que os tratamentos envolvendo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e

TiO₂/UV, devido aos custos de operação e manutenção. Contudo a formação de lodos férricos revelou-se um grande inconveniente deste processo. Para aproveitar as vantagens do Fenton e minimizar a formação de lodos estudou-se a aplicação de radiação ultravioleta como adjuvante na formação de radicais hidroxil. Deste modo a mesma concentração de radicais é obtida utilizando uma concentração menor de íon ferroso.

O processo Fenton pode ser associado tanto à irradiação UV-B (280 nm A 320 nm), como a UV-A (320 a 400 nm) e a VIS (400 a 800 nm), (Equação 14). Essa reação de processo foto-Fenton é uma reação de Fe³⁺ com água, que ocorre quando a luz de comprimento de onda de 300 nm a 650 nm, é irradiada (CHACON *et al.*, 2006). A irradiação com luz ultravioleta aumenta a taxa de degradação do contaminante, principalmente por estimular a redução de Fe³⁺ a Fe²⁺ (BACARDIT *et al.*, 2007). Com a presença dessa radiação ocorre a regeneração das espécies Fe⁺² fechando o ciclo catalítico (TOKUMURA *et al.*, 2008), produzindo dois mols de radicais hidroxil para cada mol de H₂O₂ decomposto inicialmente, equação (15), (USET *et al.*, 2000).



Como as reações de Fenton e Foto-Fenton são reações de oxidação-redução, elas ocorrem repetidamente até a mineralização dos poluentes orgânicos em CO₂ e H₂O (Equações 16 e 17), (WU *et al.*, 2007).



A reação foto-Fenton também aumenta a taxa de reação da produção de oxidante através do envolvimento de alta valência dos intermediários do íon ferro responsáveis pelo ataque direto à matéria orgânica (HERNÁNDEZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2014).

O poder de oxidação do processo foto-Fenton é atribuído para a geração de radicais [•]OH. Os radicais hidroxil são precursores da degradação oxidativa bem como de reações com compostos orgânicos, como as reações (Equações 18, 19 e 20), apresentadas a seguir:

Abstração de hidrogênico:



Adição:



Transferência de elétron:



Embora seja quimicamente eficiente na remoção de poluentes orgânicos, a reação Fenton mostra a conversão inicial apreciável de Fe (II) para Fe (III). A exposição à luz UV-visível acelera ambas as reações, tanto a H₂O₂/Fe (II), como a H₂O₂/Fe (III), desenvolvendo taxas de degradação de uma variedade de poluentes orgânicos.

O uso do processo foto-Fenton tem algumas limitações em relação a:

- O pH e a formação de precipitados coloidais de hidróxido de ferro representam grandes dificuldades para a aplicação do método. A faixa ótima do pH está ente 3 a 5, quando o pH está acima de 5 ocorre transição dos íons Fe²⁺ hidratados para espécies coloidais férricas Fe(OH)₃ e também, decomposição catalítica do H₂O₂ em O₂ e água, impedindo a formação de $\bullet OH$;
- A temperatura de operação é a usada entre 20 e 30 °C. Em temperaturas superiores a 40 °C e 50 °C ocorre a decomposição catalítica do H₂O₂ em O₂ e água, impedindo a formação de $\bullet OH$;
- A concentração do íon ferro deve ser na razão mássica de Fe:H₂O₂ de 1:5 a 1:25.

A cor do efluente, também influencia na eficiência do processo, cuja presença de material em suspensão, coloidal ou em solução, óleos e outras substâncias absorvem a radiação da luz, impedindo a penetração no efluente, reduzindo conseqüentemente a ação dos oxidantes. No processo industrial, o sistema foto-Fenton geralmente é aplicado antes do tratamento biológico, para remoção de compostos que são refratários, tóxicos e inibidores das culturas biológicas (SOUZA, 2005).

Machulek *et al.*, (2007) estudaram o efeito do ânion cloreto (Cl⁻) no processo Foto-Fenton, atuando no controle do pH do meio reacional para contornar o efeito negativo dos íons Cl⁻. Verificou-se experimentalmente que mantendo pH 3 durante a reação, a eficiência do processo praticamente não se altera. Para outros valores de pH, a interferência do ânion é muito prejudicial ao processo Fenton.

Já Maciel *et al.* (2004) viram que a redução de fenol e carbono orgânico total, promovidos em um processo Fenton, em meio moderadamente salino, foi melhorado com a utilização do processo foto-Fenton, chegando a uma remoção de 50% do COT.

3.4.3 Processo Foto-Fenton Solar

Estas metodologias podem se tornar ainda mais atraente, pois outra forma de irradiar o processo é utilizar a energia do sol. A partir da variedade de POAs existentes, fotocatalise heterogênea com TiO₂ e foto-Fenton são os métodos mais economicamente atrativos uma vez que podem usar a radiação UV-vis da luz solar (MALATO *et al.*, 2007).

Enquanto lâmpadas artificiais são normalmente empregadas como fonte de UV no foto-Fenton, está começando a se aplicar a luz solar ($\lambda > 300$ nm) como fonte de energia renovável e de baixo custo no assim chamado tratamento foto-Fenton solar (PINTOR *et al.*, 2011).

Apenas a reação de Fenton é difícil de mineralizar completamente poluentes orgânicos. Além disso, lodos de Fe³⁺ gerados a partir deste processo requerem tratamento posterior e, em seguida, aumenta o custo de operação. Para reduzir a quantidade de lamas de Fe³⁺ e manter a eficácia do tratamento, há um aumento do processo Fenton assistido por irradiação com luz, especialmente utilizando luz natural, UV-vis solar como fonte de luz, podendo ser um método potencialmente poderoso devido a uma dosagem mais baixa de Fe²⁺ e baixo custo da energia.

A maioria dos estudos de foto-oxidação de Fenton concentraram-se em combinação com a luz UV artificial no processo de Fenton. Teoricamente, os íons ferrosos podem ser regenerados através da utilização de irradiação solar, porque há 20% de irradiação solar, com $\lambda < 450$ nm (FALLMANN *et al.*, 1999). A possibilidade de aplicação de luz solar natural neste estudo para tomar o lugar de luz UV artificial poderá abrir um novo caminho para o tratamento de efluentes industriais. Embora se acredite que o processo assistido de energia foto-Fenton solar pode ter uma eficiência mais elevada para o tratamento de orgânicos em águas residuais, os efeitos promovidos de irradiação solar sobre o processo Fenton e

parâmetros relacionados ou influências não estão claro ainda nos dias de hoje (WHEN e LI, 2010).

Estudos recentes têm mostrado que a oxidação parcial de compostos tóxicos ou persistentes por POAs aumenta a biodegradabilidade de águas residuais (VILAR *et al.*, 2011). Portanto, pode ser muito mais atrativo economicamente usar um POA solar como um tratamento para a conclusão de degradação, diminuindo o tempo de reação e, conseqüentemente, conduzindo a uma redução dos custos e uma melhora da eficiência total do processo (MALATO *et al.*, 2007).

Vilar *et al.*, (2011), propuseram um processo de foto-Fenton solar, sem adição do íon ferro, para a descontaminação de lixiviados dos aterros em uma planta-piloto com os CPCs, após um tratamento preliminar em lagoas aeradas e não-gaseificadas. A reação foto-Fenton solar leva a 60 % de mineralização e 90% de redução do teor de aromáticos do lixiviado depois de 5 dias de sol claros ($165 \text{ kJ}_{\text{UV}}\text{L}^{-1}$), consumindo 275 mM de H_2O_2 .

Capítulo 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. Estes estudos experimentais foram realizados nos laboratórios do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes, no Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA) situado na Universidade Federal de Sergipe e no Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS).

4.1 Materiais

Os líquidos iônicos utilizados para este estudo foram adquiridos da IoLiTec (Ionic Liquid Technologies, Alemanha), baseados nos cátions imidazólios e tendo como ânion o cloreto. Todos LI's apresentaram pureza maior que 99%, a qual foi confirmada por ¹H e ¹³C RMN. As características desses compostos são apresentados na Tabela 1, e a estrutura química na Figura 2:

Tabela 1: Características dos líquidos iônicos utilizados.

Nomenclatura	Abreviatura	Massa Molar	Fórmula química
Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio	C ₂ mimCl	146,62 g/mol	C ₆ H ₁₁ ClN ₂
Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio	C ₄ mimCl	174,68 g/mol	C ₈ H ₁₅ ClN ₂
Cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio	C ₆ mimCl	202,72 g/mol	C ₁₀ H ₁₉ ClN ₂
Cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio	C ₈ mimCl	230,78 g/mol	C ₁₂ H ₂₃ ClN ₂

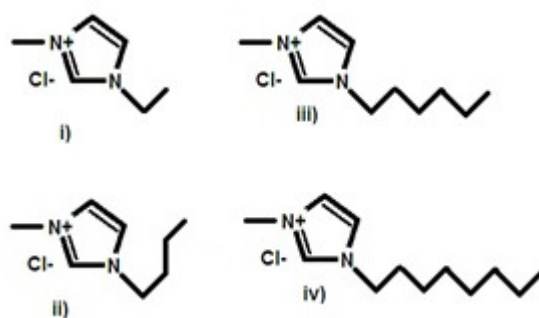


Figura 2: Estrutura química dos líquidos iônicos estudados: (i) [C₂mim]Cl, (ii) [C₄mim]Cl, (iii) [C₆mim]Cl e (iv) [C₈mim]Cl.

O peróxido de hidrogênio (29%) foi adquirido da Synth (São Paulo, Brasil), sulfato ferroso P.A. (FeSO₄·7H₂O) da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) e catalase de fígado bovino da Sigma-Aldrich (Estados Unidos). Utilizou-se uma solução tampão de fosfato, 40mM (KH₂PO₄/H₃PO₄) para manter o pH da solução eluente em 3 no HPLC. As soluções foram preparadas com água ultrapura obtida a partir de um sistema Milli-Q da Millipore com resistividade menor que 1 μS a 25 °C.

Utilizou-se padrões de cromatografia iônica como: acetato, formiato, oxalato, fumarato, cloreto, nitrato, sulfato, e hidróxido de potássio (KOH) como solução eluente.

4.2 Aparato experimental

Neste tópico, apresenta-se o aparato experimental desenvolvido. Mostrando os diferentes elementos do sistema e suas características de operação.

O sistema é composto pelo reator encamisado de vidro com diâmetro interno de 45 mm e capacidade volumétrica de 100 mL. Para manutenção constante do meio reacional foi utilizado um agitador magnético (marca MS-H-S da Gostirrer), e para o controle da temperatura um banho ultratermostático (Quimis), como mostra a Figura 3.

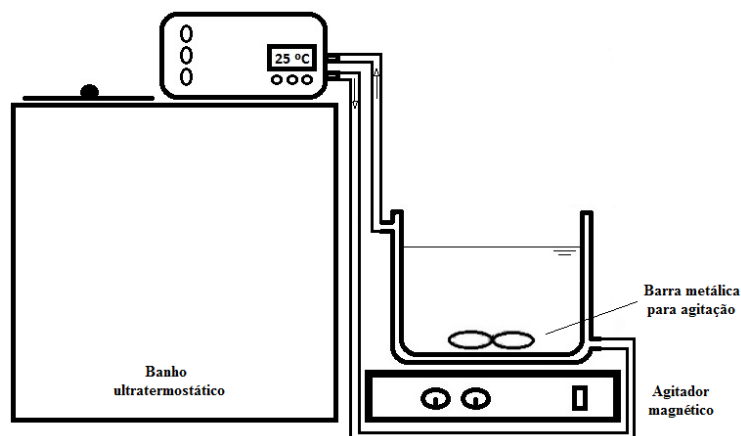


Figura 3: Esquema dos equipamentos utilizados nos experimentos.

4.3 Procedimento experimental

Os experimentos foram realizados com um volume de 40 mL da solução aquosa do líquido iônico (25 mM) sob agitação constante de 300 rpm, com temperatura de 25 °C, pH ajustado para 3, em uma reação com duração de 180 min, utilizando várias concentrações de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons Fe^{+2} . Os líquidos iônicos foram diluídos em água milli-Q (Milliq acadêmic, Millipore com dois filtros de 0,22 μm). A reação foi iniciada pela adição da quantidade de H_2O_2 para cada experimento.

Os experimentos foram conduzidos por diferentes processos Fenton, Foto-Fenton e Foto-Fenton Solar, os quais foram realizados em reator de vidro encamisado com diâmetro interno de 45 mm e capacidade volumétrica de 100 mL, para operação em batelada e sob agitação para fins de homogenização da solução (Figura 4).

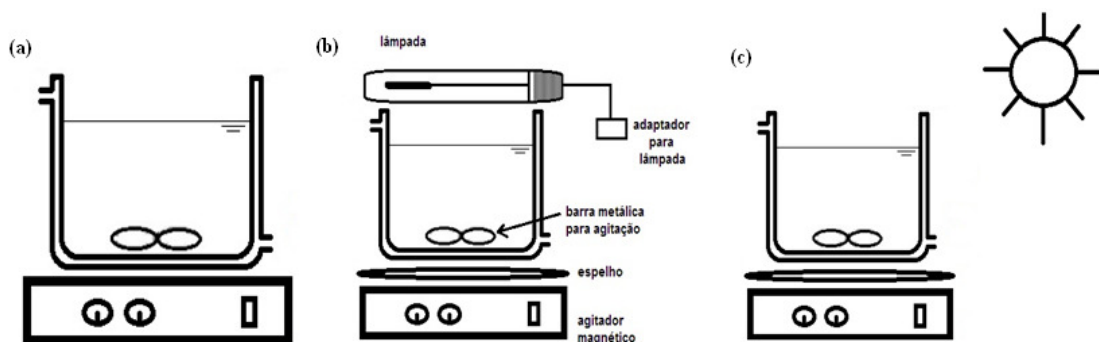


Figura 4: Esquema do reator utilizado nos experimentos, (a) Utilizado no processo Fenton, (b) Utilizado no processo foto-Fenton assistido e (c) Utilizado no processo foto-Fenton solar.

4.4 Condições Experimentais

4.4.1 Processo Fenton

Os experimentos foram conduzidos de modo univariado, primeiramente foi estudado o efeito da concentração de H_2O_2 entre 50 e 500 mM (concentração de Fe^{+2} fixa em 20 mM) na degradação dos líquidos iônicos (Tabela 2). Em seguida, na condição escolhida foi avaliado o efeito da concentração de íons Fe^{+2} nas concentrações 0,5 a 20 mM (mantendo-se constante a concentração de H_2O_2 a 50mM), como mostra a Tabela 3. As razões de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ utilizadas no processo foram de 2,5 a 100 mM.

Tabela 2: Concentração fixa do íon ferroso em 20 mM e variação da concentração do peróxido de hidrogênio e a razão entre eles.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$
500	25
400	20
300	15
200	10
100	5
50	2,5

Tabela 3: Concentração fixa do peróxido de hidrogênio em 50 mM e variação da concentração de íons ferrosos e a razão entre eles.

$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$
20	2,5
10	5
5	10
1	50
0,5	100

4.4.2 Processo Foto-Fenton

Os experimentos com utilização de luz UV foram conduzidos de forma similar ao processo Fenton, com a alocação de uma lâmpada fluorescente negra de 6 W na parte superior do reator e na abaixo do reator de vidro foi inserido um espelho, para refletir a radiação (Figura 4b). Os sistemas operacionais foram expostos à radiação à pH=3, 25 °C, sob agitação constante e nas concentrações de H_2O_2 de 50 mM e de Fe^{+2} de 5 mM.

4.4.3 Processo Foto-Fenton Solar

O processo foto-Fenton solar também foi realizado de forma semelhante ao processo foto-Fenton à temperatura de 25 °C, pH 3, com concentrações de H₂O₂ de 50 mM e de Fe⁺² de 5 mM. A radiação solar substituiu a lâmpada fluorescente.(Figura 4c) As informações da radiação solar nos dias de experimentos foi obtida pelo site www.inmet.gov.br.

4.5 Procedimento Analítico

4.5.1. Qualificação e quantificação dos líquidos iônicos

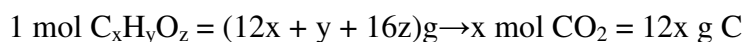
Para o estudo da degradação do líquido iônico foi utilizado um cromatográfico líquido de alto desempenho (Varian Pro Star 335), constituído por bomba binária, detector UV/VIS DAD e válvula injeção Rheodyne. Os líquidos iônicos foram separados por uma Coluna SUPELCOSILTM LC-8, 5 µm de 25 cm x 4,6 milímetros. E quantificados por curvas analíticas na faixa de 0,5 a 50 mM. As análises foram realizadas à temperatura de 30 °C aquecido pelo forno Meta ThermTM (Varian), a uma taxa de fluxo de 1,5 mL min⁻¹, e os perfis de eluição foram monitorados a $\lambda = 200$ nm. A coluna de separação foi equilibrada até a estabilização inicial, e o volume de amostra injetada foi de 20 µl. A fase móvel utilizada foi acetonitrila (75% v/v) misturada com solução tampão de fosfato (KH₂PO₄/H₃PO₄), 40 mM a pH 3, a qual foi desgaseificada em uma Lavadora Ultra-sônica (UltraSonic Cleaner, UNIQUE) por 30 minutos.

4.5.2 Determinação do Carbono Orgânico Total (COT)

O COT foi realizado por meio de cálculo teórico e por procedimento analítico. Utilizou-se um analisador de carbono da Shimadzu (TOC-L total organic carbon analyzer), que utiliza como método de medida a oxidação por combustão catalítica a 680°C e método de detecção por infravermelho não dispersivo (NDIR), o qual permite analisar o CO₂ decorrente da oxidação catalítica dos compostos orgânicos, com um volume de injeção variável de 10 a 2.000 µL.

COT teórico

No teste do COT usa-se a propriedade que todas as substâncias orgânicas possuem, o carbono orgânico. O carbono orgânico é determinado como dióxido de carbono após a incineração do material orgânico numa amostra. Deve-se fazer a correção para o carbono inorgânico originalmente presente na amostra. O valor teórico do COT é calculado a partir da equação:



Portanto, calcula-se o COT teórico como mostra a equação 22:

$$COT_t = 12x / (12x + y + 16z) \text{ g COT/ g } C_xH_yO_z \quad (22)$$

Onde x é a quantidade de carbonos existente na amostra, y é a quantidade de hidrogênio e z é a quantidade de oxigênio. Ou seja, o COT é calculado pela massa molecular do carbono (12) multiplicado pela quantidade de carbonos existente na amostra, dividido pela massa molecular da molécula.

4.5.3 Identificação e evolução de intermediários aromáticos e ácidos carboxílicos gerados

Para a identificação e quantificação dos intermediários aromáticos foi utilizado o cromatográfico líquido de alto desempenho (Varian Pro Star 335), o mesmo utilizado para o estudo da degradação dos líquidos iônicos.

Os ácidos carboxílicos e os íons inorgânicos gerados durante o processo de mineralização foram quantificados utilizando um cromatógrafo de íons Dionex (modelo ICS3000) com detecção condutimétrica equipado com *Loop* de injeção de 25 μL , coluna analítica IonPac AS19 (2 x 250 milímetros), a temperatura de 30 $^\circ\text{C}$, sistema supressor de condutividade ASRS300 – 2 mm, auto regenerante e amostrador automático modelo AS40. A fase móvel empregada, com um fluxo de 0.300 mL min^{-1} , foi um sistema gradiente nas seguintes condições: hidróxido de potássio (KOH) na concentração de 10 mM permaneceu constante de 0 a 10 minutos, no intervalo de 10 a 40 minutos aumentou de 10 a 50 mM do KOH, e após 40 minutos diminuiu para 10 mM, ficando constante neste valor até 42 minutos para estabilizar o sistema. As curvas analíticas foram construídas utilizando padrões de íons

como: acetato, formiato, oxalato, fumarato, cloreto, nitrato e sulfato, nas concentrações de 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 20; 30; 40 e 50 mg/L utilizando água ultrapura para as diluições.

4.5.4 Taxa de remoção

A taxa de remoção da concentração dos líquidos iônicos e do COT foi expressa em porcentagem (%) como mostra a equação 23:

$$\text{Remoção}(\%) = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}) \times 100}{C_{\text{inicial}}} \quad (23)$$

Onde: C_{inicial} é a concentração inicial do líquido iônico, antes do tratamento, e C_{final} é a concentração final do líquido iônico, após o tratamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão apresentados e discutidos nesse capítulo. Inicialmente foi realizado o desenvolvimento do método de análise dos LI's utilizando HPLC. Com o método otimizado realizou-se a curva analítica de cada líquido iônico.

Em seguida verificou-se o efeito do íon ferroso e do peróxido de hidrogênio para o [C₂mim]Cl. Fixados esses dois parâmetros foi realizada a degradação da concentração dos LI's estudados. Através dessas concentrações foram calculadas as cinéticas de degradação dos LI's e as suas constantes de velocidade.

O teor de carbono orgânico total (COT) teórico foi calculado, como também foi determinado experimentalmente. Os ácidos carboxílicos e os íons liberados na degradação foram analisados por cromatografia iônica.

5.1 Construção da curva analítica de cada líquido iônico

Alíquotas (20 µL) dos LI's nas concentrações entre 0,1 e 25 mM foram aplicadas em cromatógrafo líquido, os picos foram obtidos e através das áreas foram construídas as curvas analíticas apresentadas na Tabela 4 e os gráficos no ANEXO I.

Tabela 4: Valores dos parâmetros das curvas analíticas dos líquidos iônicos, o valor do coeficiente de correlação (R^2) para a faixa de detecção entre 0,5 a 50 mM.

	Área = a*concentração+b		
	a	b	R ²
C ₂ mimCl	4,00E+06	9,00E+06	0,970
C ₄ mimCl	3,00E+06	1,00E+07	0,966
C ₆ mimCl	4,00E+06	1,00E+07	0,980
C ₈ mimCl	5,00E+06	7,00E+06	0,983

5.2 Otimização da degradação oxidativa do [C₂mim]Cl

A otimização dos processos de degradação oxidativa do [C₂mim]Cl foi realizado obtendo as melhores concentrações de H₂O₂ inicial e de Fe⁺².

Efeito da concentração de H₂O₂ inicial

O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na taxa de oxidação do [C₂mim]Cl em meio aquoso (25 mM) foi avaliada na razão [H₂O₂]/[Fe⁺²] entre 2,5 a 25. As concentrações de peróxido variaram entre 50 e 500 mM mantendo-se a concentração de Fe⁺² em 20 mM e o pH reacional mantido a 3,0. As cinéticas de oxidação degradativa do líquido iônico são apresentadas na Figura 5.

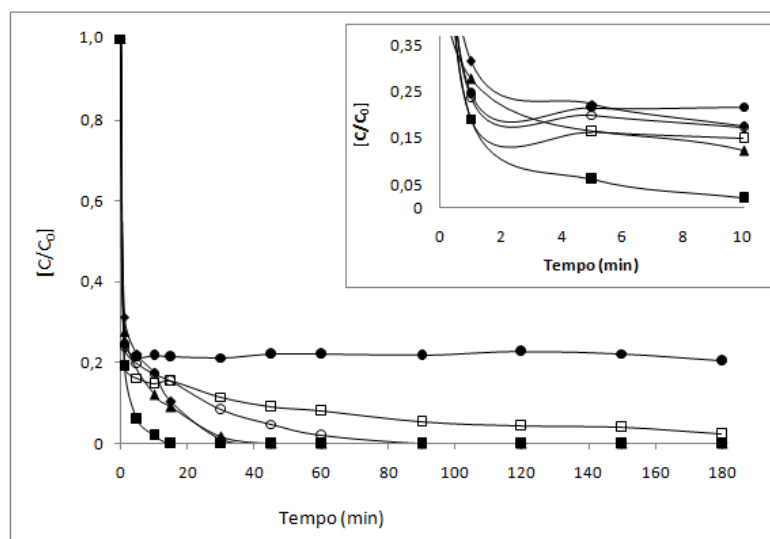


Figura 5: Degradação do C₂mimCl em um sistema Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) a diferentes concentrações de H₂O₂ (condição experimental: [C₂mimCl] = 25 mM, Fe²⁺ = 20 mM, pH=3,0 e T= 25 °C). Concentrações de H₂O₂ de (●) 50 mM, (□) 100 mM, (○) 200 mM, (▲) 300 mM, (◆) 400 mM e. (■) 500 mM.

Em todos os experimentos a degradação oxidativa foi bastante rápida nos primeiros minutos de reação. Os resultados mostraram que quanto maior a concentração do peróxido de

hidrogênio, maior será a degradação do líquido iônico chegando a 100 % de remoção com 500 mM do H_2O_2 em apenas 15 min. Após 60 minutos de experimento a degradação permanece constante. O aumento da concentração do peróxido de hidrogênio propiciou o deslocamento da reação Fenton no sentido de maior produção de radicais hidroxil. Siedlecka *et al.*,(2008) estudaram a degradação do $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ a 1 mM em processo Fenton-like ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$), usando 100 mM de H_2O_2 e 1,5 mM de Fe^{3+} e observaram que obtiveram após 90 min 97,3% do LI degradado.

Para analisar os efeitos dessas variáveis nos outros processos e minimizar os custos com os insumos para realização da reação Fenton, foi escolhida a concentração de peróxido de hidrogênio de 50 mM, para a qual foi possível obter aproximadamente 80 % de degradação do $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$.

Efeito da concentração de Fe (II)

Para uma concentração do peróxido de hidrogênio fixa (50 mM), variou-se a concentração de íons Fe^{2+} entre 0,5 e 20 mM, obtendo uma razão de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ de 2,5 a 100, com ajuste de pH inicial a 3,0. Os resultados do efeito da concentração do Fe^{2+} esta apresentado na Figura 6.

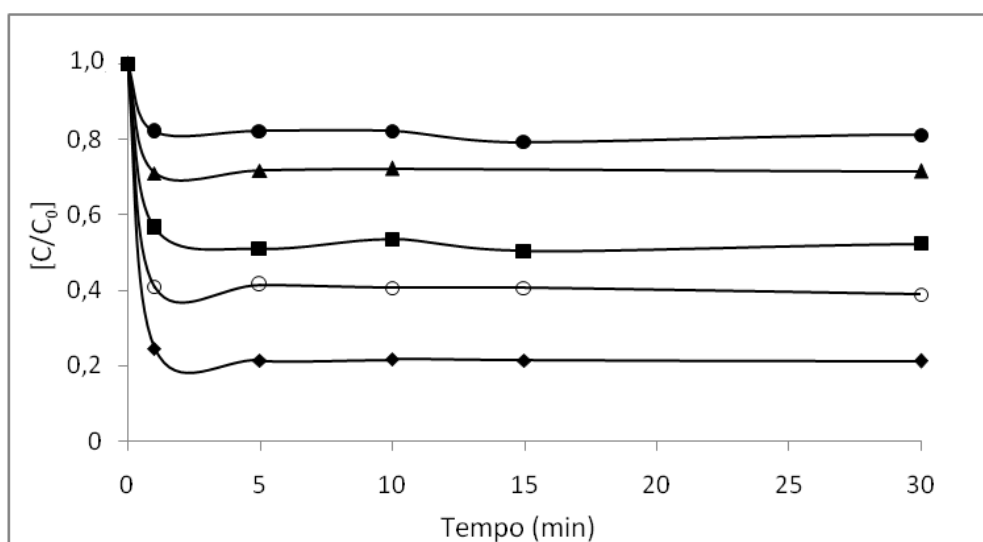


Figura 6: Efeito da concentração do Fe^{2+} na degradação do C_2mimCl em um sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (condição experimental: $[\text{C}_2\text{mimCl}] = 25 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3,0$ e $T = 25^\circ\text{C}$). Concentrações do íon Fe^{2+} de (●) 0,5 mM, (▲) 1 mM, (■) 5 mM, (○) 10 mM e (◆) 20mM.

O efeito da concentração inicial de Fe^{2+} no processo Fenton, conduzido em valor de pH 3,0 e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$, é apresentado na Figura 6. A concentração de Fe^{2+} influencia a geração de $\text{OH}\cdot$, a qual tem efeito sobre a taxa de decomposição de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$. A reação de H_2O_2 com Fe^{2+} conduz à formação do complexo peróxido de Fe^{3+} , o qual pode ainda se decompor-se em Fe^{2+} e $\text{HO}_2\cdot$. O aumento da concentração de Fe^{2+} induz ao aumento da taxa de degradação de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, sendo mais eficiente utilizando 20 mM de Fe^{2+} (79%) em 5 minutos de processo. Para as demais concentrações verificou-se uma remoção de 72% (10 mM), 57% (5 mM), 25% (1 mM) e 23% (0,5 mM) neste mesmo tempo de reação. Este efeito foi também observado por Siedlecka *et al.* (2008), que estudaram o processo Fenton-like para degradação do C_2mimCl com concentração de 1 mM, variando a razão $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ de 6,6 a 800, na temperatura de 25° C. Obtiveram uma degradação de 97% com 90 min de reação, para ambos os casos, $[\text{Fe}^{3+}]$ igual a 1 mM ou 1,5 mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$ a pH 3,0. Portanto, em baixas quantidades de Fe^{2+} provavelmente permite pouca formação de radicais $\text{OH}\cdot$.

Para verificar a influência dos outros processos (foto-Fenton e o foto-Fenton solar) e reduzir custos e consumo de reagentes químicos no tratamento de efluentes optou-se por trabalhar com a concentração de 5 mM, já que os processos foto-Fenton e foto-Fenton solar requerem concentrações menores de reagentes.

5.3 Influência do tamanho da cadeia alquílica do LI na degradação oxidativa

Ao escolher as concentrações de trabalho na etapa anterior, fixamos estas condições para verificar a influência do tamanho da cadeia alquílica, $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl} = 25 \text{ mM}$ ($n = 2, 4, 6$ ou 8), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$. Os resultados da degradação do líquido iônico, devido ao processo Fenton são apresentados na Figura 7. O $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ exibe o mais elevado grau de degradabilidade (48%) em 5 min de reação, indicando que a taxa de degradação correlaciona-se com o comprimento da cadeia alquílica. No caso de C_2 a C_8mim , o processo degrada entre 32 e 45% destes líquidos iônicos. O aumento da cadeia alquílica do cátion do líquido iônico dificulta a sua degradação. A ordem de degradação foi $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl} > [\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl} \cong [\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl} > [\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$.

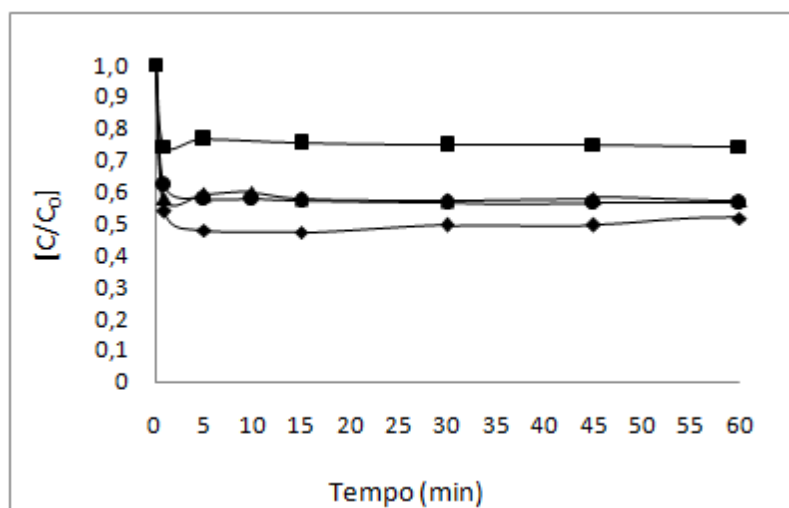


Figura 7: Degradação dos líquidos iônicos em um sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (condição experimental: $[\text{LI}] = 25 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3,0$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Líquidos iônicos (◆) $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, (●) $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$, (▲) $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ e (■) $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$.

Siedlecka. *et al.* (2009) estudaram o efeito das cadeias alquílicas pelo processo Fenton-like na degradação do $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$, $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ e $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$ a 1 mM , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100$ e 400 mM e $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mM}$. Neste sistema, mais que 97 % de $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ foi degradado após 90 min de reação. O $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ foi ligeiramente inferior a 88 % e o composto $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$ foi o mais resistente à oxidação por $\text{OH}\cdot$, apenas 68 % foi removido após um tempo de reação de 90 min. Entretanto, as condições de concentração inicial do líquido iônico (1 mM) são bastante menores que as utilizadas no presente trabalho (25 mM). Além disso, a razão dos reagentes $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ foi da ordem de 400/1, que são extremamente drásticas e por isso o processo foi mais eficiente que o obtido neste trabalho. Contudo o gasto com insumos foi muito maior.

Estes resultados sugerem que as taxas de oxidação de líquidos iônicos imidazólio por $\text{OH}\cdot$ são dependentes da estrutura e estão correlacionados com o comprimento da cadeia de *n*-alquil. (SIEDLECKA. *et al.*, 2009).

5.4 Processo de oxidação dos LI's pelo processo foto-Fenton

O processo foto-Fenton, assistido pela luz UV artificial, foi realizado com o objetivo de avaliar a contribuição da radiação quando utilizada em combinação com peróxido de hidrogênio e um catalisador (Fe^{2+}) sobre a estabilidade de líquidos iônicos imidazólio. Os resultados da degradação do líquido iônico, devido à irradiação UV sobre o processo Fenton estão apresentados na Figura 8.

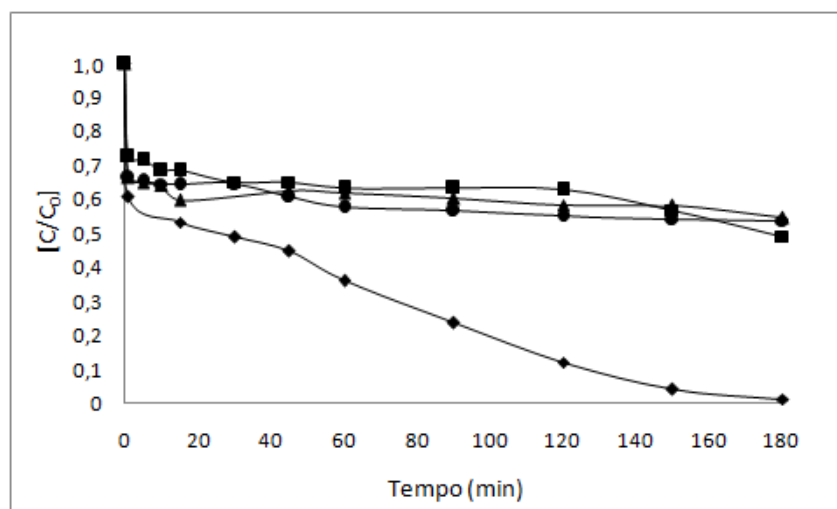


Figura 8: Degradação dos líquidos iônicos em um sistema $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (condição experimental: $[LI]= 25\text{ mM}$, $[H_2O_2]= 50\text{ mM}$, $[Fe^{2+}]= 5\text{ mM}$, $pH= 3,0$, $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$ e potência da lâmpada= 6 W). Líquidos iônicos (◆) $[C_2mim]Cl$, (●) $[C_4mim]Cl$, (▲) $[C_6mim]Cl$ e (■) $[C_8mim]Cl$.

Dentro do sistema estudado aqui, o cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio também exibe o mais elevado grau de degradabilidade. Com 180 minutos de irradiação, cerca de 98% de $[C_2mim]Cl$ é degradado. No caso de 1-butil, 1-hexil e 1-octil-3-metilimidazólio, degrada 46%, 45%, e 51%, respectivamente. Similarmente ao processo Fenton, o líquido iônico de menor cadeia alquílica é degradado oxidativamente mais rápido, entretanto os outros LI $[C_4mim]Cl$ a $[C_8mim]Cl$ apresentam degradação similar.

Por sua vez, o processo foto-Fenton permitiu um maior percentual da remoção da concentração inicial em relação ao processo Fenton, pois a luz UV regenera o Fe^{3+} para Fe^{2+} que reage com o peróxido de hidrogênio gerando mais radicais hidroxil acelerando a reação.

Este efeito da radiação artificial também foi observado por Stepnowski e Zaleska (2005). Eles estudaram o processo UV/H_2O_2 para a degradação do 1-hexil-3-metilimidazólio a 1 mM utilizando 0,05 e 0,5% de H_2O_2 e uma lâmpada de 1000 W arco Xenon. Obtiveram uma degradação mais elevada com a concentração maior de peróxido de hidrogênio, após 60 min da experiência mais de 90% do $[C_6mim]$ foi degradado. Como a lâmpada utilizada tem uma potência 125 vezes maior do que a desse estudo, houve uma degradação maior em menos tempo, mesmo sem a presença do catalisador, mas não foi analisado a questão do custo-benefício.

5.5 Processo de oxidação dos LI's pelo processo foto-Fenton Solar

Uma forma de utilizar a radiação UV de forma mais econômica seria o emprego da radiação solar (MALATO *et al.*, 2007). Na nossa região tem pouca probabilidade de chuvas mesmo no inverno tendo cerca de 9 h a 10 h de radiação solar por dia o que justifica o uso deste processo.

A radiação UV solar foi utilizada para determinar a contribuição da radiação quando usada em combinação com o processo Fenton sobre a estabilidade de líquidos iônicos imidazólio.

A escolha do horário para realização do experimento foi baseada nos dados obtidos pela página da web “inmet.gov.br”, conforme a Figura 9a.

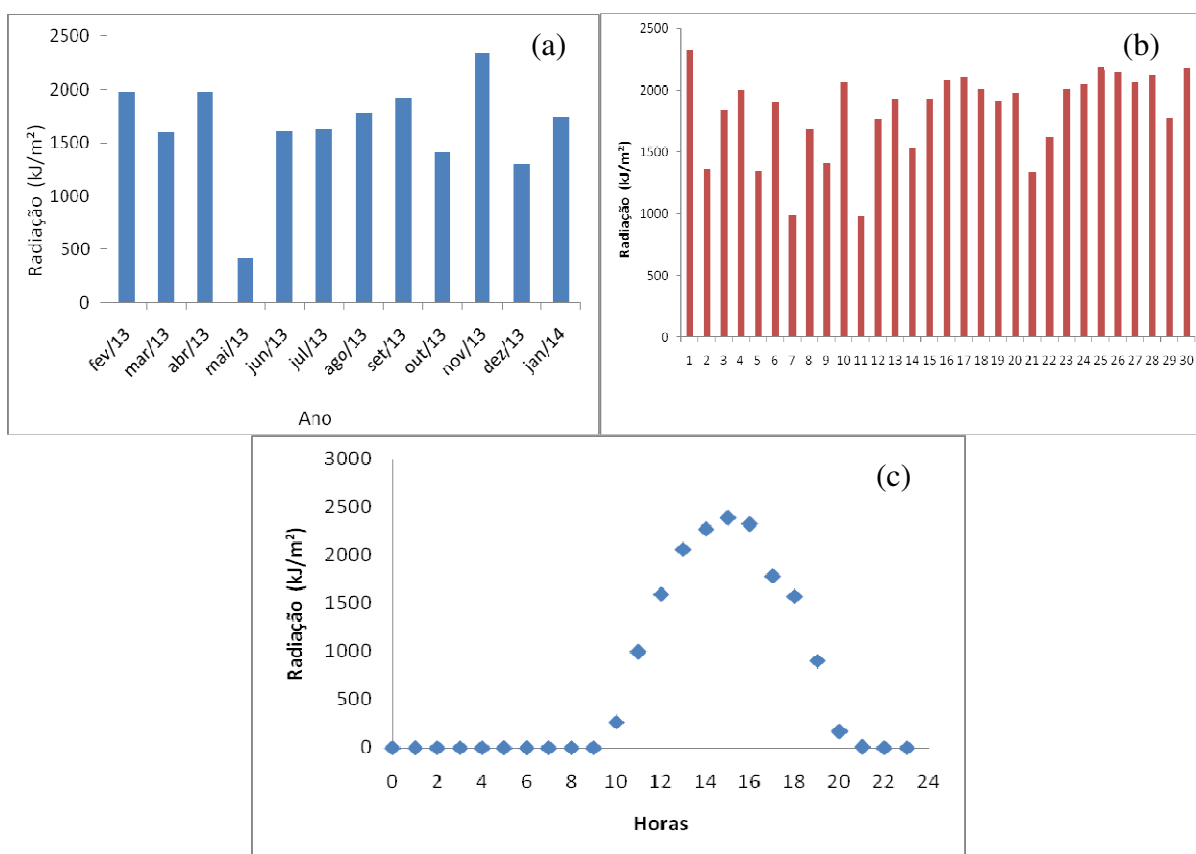


Figura 9: Radiação solar da cidade de Aracaju-SE, Brasil no período de um ano (a), mês (b) e dia (c). Fonte: www.inmet.gov.br.

Os meses com maior incidência foram fevereiro, abril, setembro e novembro e os meses que foram realizados os experimentos solar foram setembro, novembro e dezembro. O mês de novembro foi escolhido como exemplo para mostrar a variação da radiação solar de um dia para o outro (Figura 9b) A maior incidência ocorre em torno do meio dia e por isso os experimentos ocorriam de 12 h a 15 h, quando tinham uma duração de 3h e de 10 h até 16 h, quando tinham uma duração de 6 h.

Na Figura 10 apresentam-se os resultados da degradação dos líquidos iônicos em um sistema foto-Fenton solar.

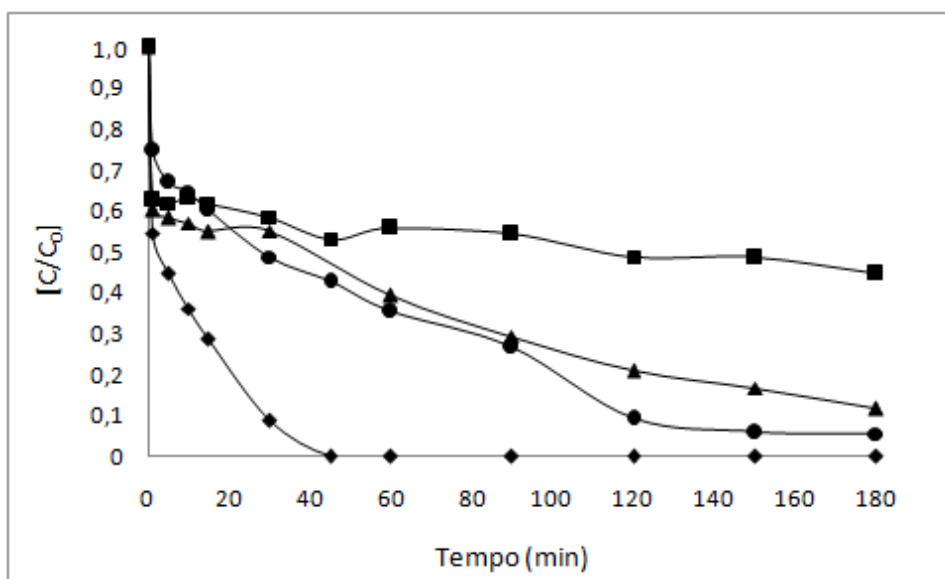


Figura 10: Degradação dos líquidos iônicos em um sistema H_2O_2/Fe^{2+} solar (condição experimental: $[LI]= 25\text{ mM}$, $[H_2O_2]= 50\text{ mM}$, $[Fe^{2+}]= 5\text{ mM}$, $pH= 3,0$ e $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$). Líquidos iônicos (◆) $[C_2mim]Cl$, (●) $[C_4mim]Cl$, (▲) $[C_6mim]Cl$ e (■) $[C_8mim]Cl$.

A taxa de fotodegradação correlaciona-se com o comprimento da cadeia alquílica, como indicado nos experimentos anteriores. Observou-se degradação completa de $[C_2mim]Cl$ em 45 minutos. Com 180 minutos de reação, degradou-se 94% do $[C_4mim]Cl$, 88% do $[C_6mim]Cl$ e 55% do $[C_8mim]Cl$. A degradabilidade neste sistema segue a ordem $[C_2mim]Cl > [C_4mim]Cl > [C_6mim]Cl > [C_8mim]Cl$. Esse processo obteve maior eficiência quando comparado com o processo foto-Fenton devido à intensidade da radiação solar ser maior do que a artificial. Resultados comparativos entre os processos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Tempos, em minutos, para atingir taxas de remoção constante para diferentes líquidos iônicos nos processos estudados.

Processo	[C ₂ mim]Cl	[C ₄ mim]Cl	[C ₆ mim]Cl	[C ₈ mim]Cl
Fenton	5 (60%)	5 (45%)	5 (46%)	5 (32%)
Foto-Fenton	180 (98%)	45 (46%)	45 (45%)	45 (51%)
Foto-Fenton solar	45 (100%)	120 (94%)	180 (88%)	180 (55%)

Fabianska *et al.*, 2012 utilizaram o processo eletroquímico (BDD) para degradação do [C₄mim]Cl a 0,21 mM e com 180 min obtiveram 85% de degradação do LI. Neste estudo com o processo foto-Fenton solar houve uma degradação mais significativa em relação ao [C₂mim]Cl e [C₄mim]Cl, semelhante ao [C₆mim]Cl e inferior ao [C₈mim]Cl, sem o gasto de energia para geração da corrente elétrica.

5.6 Estudo Cinético

Com base nos dados de eficiência da degradação e do tempo de reação, podemos concluir que as taxas de esgotamento dos líquidos iônicos seguem o modelo de cinética de pseudo-primeira ordem no que se refere à concentração dos LI's, que é descrito como

$$\frac{dC}{dt} = -k.C \quad (24)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k.t \quad (25)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (26)$$

onde C₀ e C é a concentração inicial e a concentração no tempo t, respectivamente, k é a constante de velocidade aparente para a degradação dos LI's, t é o tempo de reação e t_{1/2} é o tempo de meia vida dos compostos. Os resultados experimentais são mostrados na Tabela 6. As curvas analíticas das cinéticas estão apresentadas no ANEXO II.

Valores experimentais de k foram determinados a partir do gráfico ln ([C/ C₀]) versus tempo (ANEXO II). Uma reação de primeira ordem é aquela na qual a velocidade é diretamente proporcional à concentração do reagente. Verifica-se que a constante de velocidade k para as reações de primeira ordem tem unidades de [tempo⁻¹]. Tempo de meia

vida é um conceito particularmente útil para as reações de primeira ordem, devido ao fato de estar relacionado diretamente com a constante de velocidade, dando uma idéia física da velocidade de reação melhor que a própria constante de velocidade. O tempo de meia-vida de uma reação é o tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza à metade do seu valor inicial.

O método das velocidades iniciais é utilizado para determinar a ordem da reação e sua velocidade específica. Quando nos deparamos com uma reação que desencadeiam reações secundárias em paralelo, o estudo cinético da reação primária é possível através do método das velocidades iniciais. A vantagem de se utilizar este método se deve ao fato de podermos excluir possíveis interferências advindas das outras reações que ocorrem em paralelo com a reação em estudo. Dessa forma conseguiu-se avaliar a cinética da reação de acordo com apenas uma variável em estudo.

Tabela 6: Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para a reação de degradação dos LI's nos processos Fenton, foto-Fenton (6 W) e foto-Fenton solar (condições experimentais: [LI]= 25 mM, [H₂O₂]= 50 mM, [Fe²⁺]= 5 mM, pH= 3,0 e T= 25 ° C).

	Fenton			Foto-Fenton			Foto-Fenton Solar		
	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
[C ₂ mim]Cl	0,0020	6,90	0,7870	0,0060	5,80	0,803	0,0630	3,45	0,992
[C ₄ mim]Cl	0,0010	7,60	0,976	0,0020	6,90	0,937	0,0140	4,96	0,983
[C ₆ mim]Cl	0,0005	8,29	0,976	0,0070	5,65	0,892	0,0060	5,80	0,988
[C ₈ mim]Cl	0,0008	7,82	0,8794	0,0030	6,50	0,943	0,0020	6,90	0,999

Como era de se esperar, devido à maior geração de radical hidroxil, o processo foto-Fenton solar apresenta um tempo de meia vida de 3,45 a 6,90 minutos de acordo com o aumento da cadeia alquílica dos líquidos iônicos e uma constante cinética entre 0,0630 e 0,0005 min⁻¹.

Siedlecka, *et al.* (2008) utilizaram o Fenton-like com concentração inicial do [C₄mim]Cl de 1 mM, [Fe³⁺] = 1 mM e diferentes concentrações de H₂O₂ (10, 100 e 400 mM) em pH 3,0 e obtiveram as seguintes constantes cinéticas 0,0025; 0,0394 e 0,0825 min⁻¹, respectivamente. Eles utilizaram concentrações extramamente drásticas de H₂O₂ e por conta disso, as constantes foram maiores do que as deste trabalho. Apesar da concentração do peróxido de

hidrogênio ser diferente, o maior e o menor valor das constantes cinéticas estão bem próximos aos encontrados neste trabalho.

5.7 Identificação e evolução de intermediários aromáticos e ácidos carboxílicos gerados

Na degradação do imidazólio até a total mineralização, observa-se a formação de vários intermediários. Por isso, foi escolhido apenas o cloreto de [C₂mim]Cl neste estudo, pois quanto maior a cadeia alquílica, maior será a quantidade de intermediários formados. Ao analisar no HPLC as amostras da degradação dos três processos em estudo do [C₂mim]Cl foi verificado a formação de três novos picos com tempo de retenção menor do que o do [C₂mim]Cl, ou seja, o líquido iônico estava sendo degradado e estava formando outros compostos intermediários. Ao quebrar uma única ramificação (de um metil) da cadeia alquílica há a formação do cloreto de 1-metil-3 metilimidazólio, ao quebrar um etil do resto da cadeia há a formação do cloreto de 1- metilimidazólio e ao quebrar as duas cadeias alquílicas há a formação do anel aromático, o imidazólio. Assim, foi realizado a identificação e quantificação desses intermediários aromáticos gerados na degradação através do HPLC. A Figura 11, mostra o cromatograma de degradação do [C₂mim]Cl no processo Fenton e a geração dos intermediários identificados.

É provável que na primeira fase de reação de oxidação, o OH• ataque qualquer um dos átomos de carbono, seja ele na cadeia alquílica ou no anel aromático (Siedlecka *et al.*, 2009). Ao degradar o imidazólio há a geração de ácidos carboxílicos e quando estes são degradados há a mineralização do composto em CO₂, água e sais minerais.

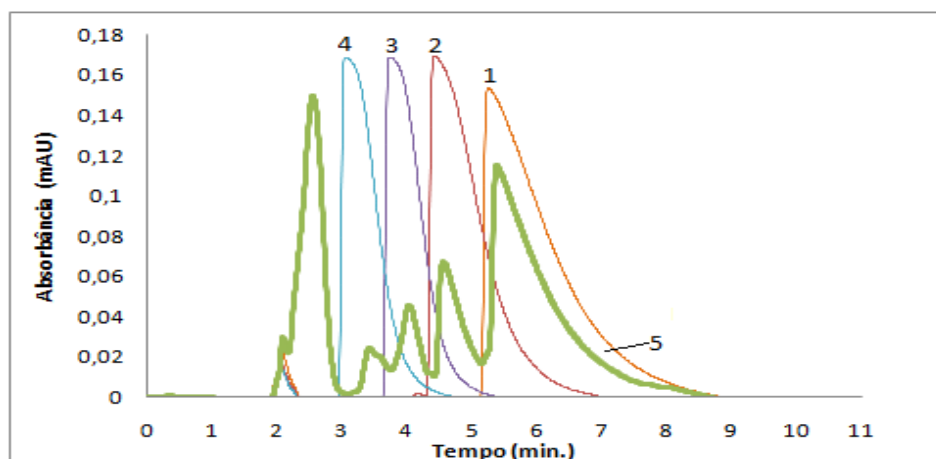
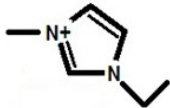
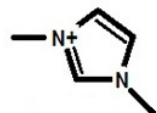
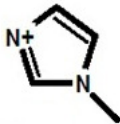



Figura 11: Cromatograma da degradação do [C₂mimCl], pelo processo Fenton (condições experimentais: [C₂mimCl] = 25 mM, [Fe²⁺] = 5 mM, [H₂O₂] = 50 mM, pH=3 e T= 25 °C). (1) Padrão do [C₂mim]Cl, (2) Padrão do [C₁mim]Cl, (3) Padrão do [C₁im]Cl, (4) Padrão do [Im]Cl e (5) Curva de degradação do [C₂mim]Cl.

A Tabela 7 resume o nome, a estrutura química, a abreviatura, a massa molar e a fórmula geral dos três intermediários identificadas por HPLC durante a degradação do cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio pelo processo Fenton. Como pode ser visto, a ruptura conduziu a heteroaromáticos 2-4. Todos estes produtos intermediários heteroaromáticos também foram formados usando o proceso foto-Fenton e foto-Fenton solar porque o oxidante principal é sempre [•]OH formado pela reação do Fe²⁺ com o H₂O₂, equação (2) (Sirés e Brillas, 2012).

Tabela 7: [C₂mim]Cl e seus derivados identificadas pelo HPLC durante o processo de degradação.

Composto	Estrutura química	Abreviatura	Massa Molar	Fórmula química
Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (1)		C ₂ mimCl	146,62 g/mol	C ₆ H ₁₁ ClN ₂
Cloreto de 1-metil-3-metilimidazólio (2)		C ₁ mimCl	132,45 g/mol	C ₅ H ₉ ClN ₂
Cloreto de 1-metilimidazólio (3)		C ₁ imCl	118,45 g/mol	C ₄ H ₇ ClN ₂
Cloreto de imidazólio (4)		imCl	104,45 g/mol	C ₃ H ₅ ClN ₂

Ao realizar os processos Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton solar, foi realizada a análise qualitativa, por curvas analíticas utilizando solução padrão, e quantitativa do [C₂mim]Cl e dos intermediários [C₁mim]Cl, [C₁im]Cl e [im]Cl pelo HPLC.

A Figura 12 representa a variação das concentrações do [C₂mim]Cl e dos intermediários gerados na reação. Esse processo não mostra ser tão eficaz em 3 horas de reação, então necessitaria de mais tempo para que conseguisse degradar todos os compostos. Se observa que nos primeiros minutos há a degradação do [C₂mim]Cl e geração quase que equivalente de dois subprodutos [C₁mim]Cl e [C₁im]Cl, devido a ruptura no carbono 1 e no N1, respectivamente. Como também uma baixa geração de [im]Cl, devido a ruptura no N3. Com o decorrer do processo degradativo, verifica-se um aumento da geração do [C₁mim]Cl e [im]Cl. Confirmando que não há prioridade em qual carbono ou nitrogênio ocorrerá a reação.

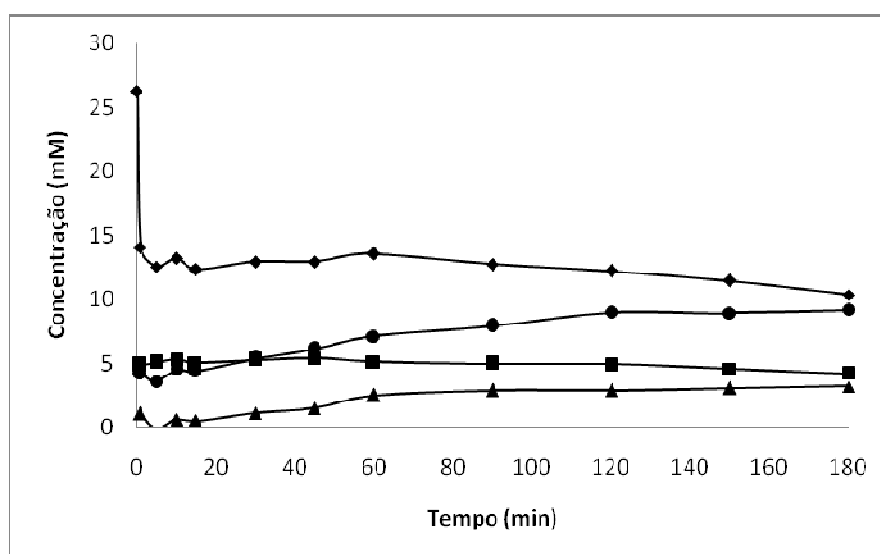


Figura 12: Curvas dos sub-produtos originados pelo processo de degradação do [C₂mim]Cl em um sistema H₂O₂ / Fe²⁺ (condições experimentais: [C₂mim]Cl = 25 mM, [Fe²⁺] = 5 mM, [H₂O₂] = 50 mM, pH=3 e T= 25 °C). Intermediários aromáticos gerados: (◆) [C₂mim]Cl, (●) [C₁mim]Cl, (■) [C₁im]Cl e (▲) [im]Cl.

A Figura 13 apresenta os resultados da condição do processo foto-Fenton assistido, onde no início da reação de degradação do [C₂mim]Cl, há também a geração instantânea do [C₁mim]Cl e [C₁im]Cl, equivalente ao processo Fenton. Porém, com a presença da radiação a cinética de degradação é acelerada, como também a geração do [C₁mim]Cl, indicando que a ruptura está sendo favorecida no C1 da cadeia alquílica e em paralelo a produção do [C₁im]Cl

é constante. Então seria necessário mais tempo de reação para conseguir degradar todos os compostos. Esse aumento da velocidade da degradação pode ter sido devido a regeneração do Fe^{2+} pela reação 14, descritos por BACARDIT *et al.*, 2007.

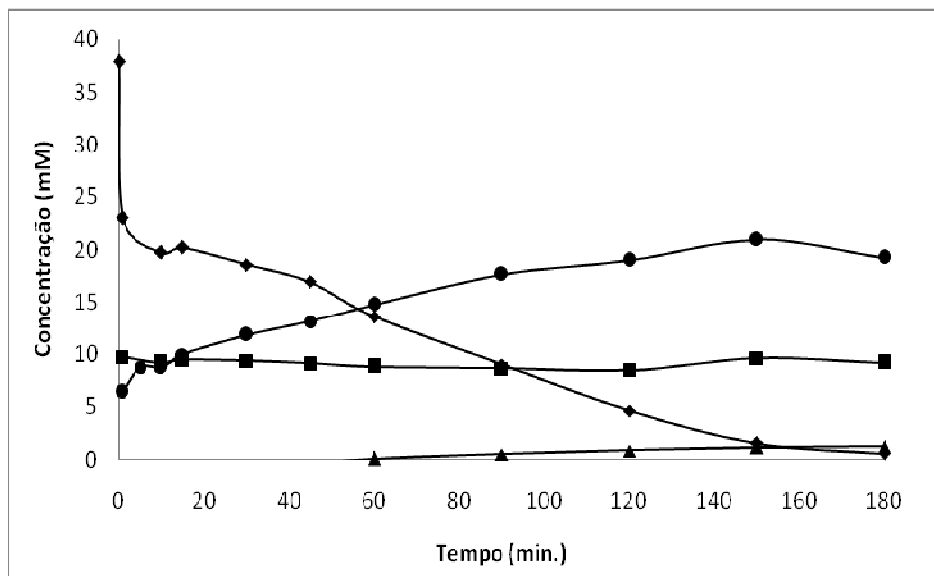


Figura 13: Curvas dos sub-produtos originados pelo processo de degradação do $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ em um sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (condições experimentais: $[\text{C}_2\text{mimCl}] = 25 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e potência da lâmpada de 6 W). Intermediários aromáticos gerados: (◆) $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, (●) $[\text{C}_1\text{mim}]\text{Cl}$, (■) $[\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ e (▲) $[\text{im}]\text{Cl}$.

A Figura 14 apresenta os resultados obtidos pelo processo foto-Fenton solar, onde a radiação UV-Vis do sol acelera o processo de degradação. No início da reação de degradação do $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, ocorreu a formação do $[\text{C}_1\text{mim}]\text{Cl}$. Com 45 minutos de reação o $[\text{C}_1\text{mim}]\text{Cl}$ chega a sua concentração máxima e como não existe mais o composto inicial, o radical $\bullet\text{OH}$ começa a degradá-lo. Quando não há mais o $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, o $[\text{C}_1\text{mim}]\text{Cl}$ vai sendo degradado e formando o $[\text{im}]\text{Cl}$, já o $[\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ permanece quase constante ao longo da reação. Para a mineralização desses compostos seria necessário mais tempo de reação para conseguir degradar também todos os intermediários gerados.

Zhou *et al.*, (2013 (a)) usaram a degradação do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio por ultra-sons e de ferro de valência zero / carbono ativado e identificaram três intermediários aromáticos, como: 1-butil-3-metil-2,4,5-trioxo-imidazolidina, 1-butil-3-metil- ureia, e N-butil-formamida.

Soluções oxidadas de 25 mM de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ pelos três processos foram analisadas por cromatografia iônica para detectar e quantificar os ácidos carboxílicos gerados. Estes

cromatogramas (ANEXO III) exibiram picos bem definidos relativos aos ácidos como acético em $t_r = 4,58$ min, fórmico em $t_r = 5,22$ min, oxálico em $t_r = 20,16$ min e fumárico em $t_r = 25,63$ min. O ácido acético é esperado ser produzido a partir da clivagem do anel imidazólico de partes aromáticas e cadeias de carbono mais longas de heteroaromáticos, e ainda ser oxidado a ácido fórmico e oxálico. (GUINÉ *et al.*, 2008; OTURAN *et al.*, 2008; BRILLAS *et al.*, 2010). Compostos como os ácidos oxálico e fórmico são ácidos carboxílicos finais, porque supõe que eles serão diretamente convertido em CO_2 (OTURAN *et al.*, 2008; GARCIA- SEGURA e BRILLAS de 2011).

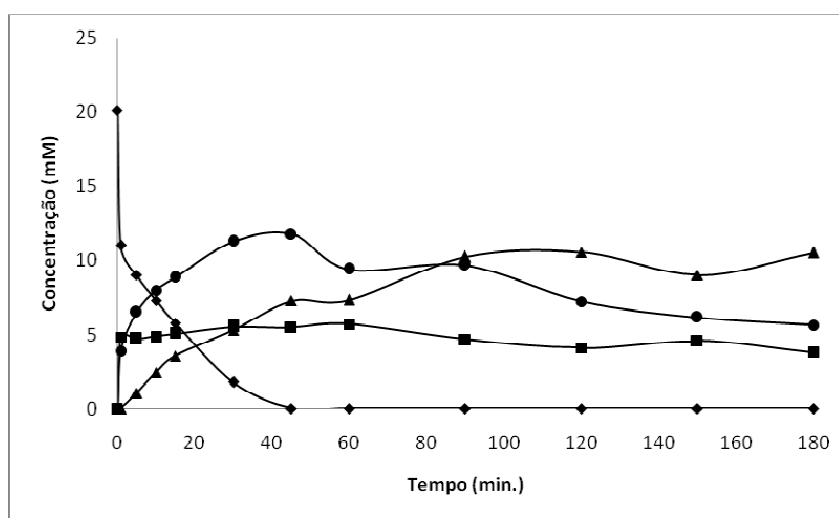


Figura 14: Curvas dos sub-produtos originados pelo processo de degradação do $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ em um sistema foto-Fenton solar (condições experimentais: $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl} = 25$ mM, $[\text{Fe}^{2+}] = 5$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50$ mM, $\text{pH} = 3$, $T = 25$ °C). Intermediários aromáticos gerados: (◆) $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$, (●) $[\text{C}_1\text{mim}]\text{Cl}$, (■) $[\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ e (▲) $[\text{im}]\text{Cl}$.

Figura 15a,b,c mostram o grande acúmulo de ácido fórmico durante o processo Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton solar realizada durante 360 min, mas na Figura 15c há uma queda muito grande na concentração do ácido fórmico. O principal composto foi o ácido fórmico com um teor final de 684 mg L^{-1} , seguido do oxálico com 151 mg L^{-1} , como pode ser visto na Figura 15a e b.

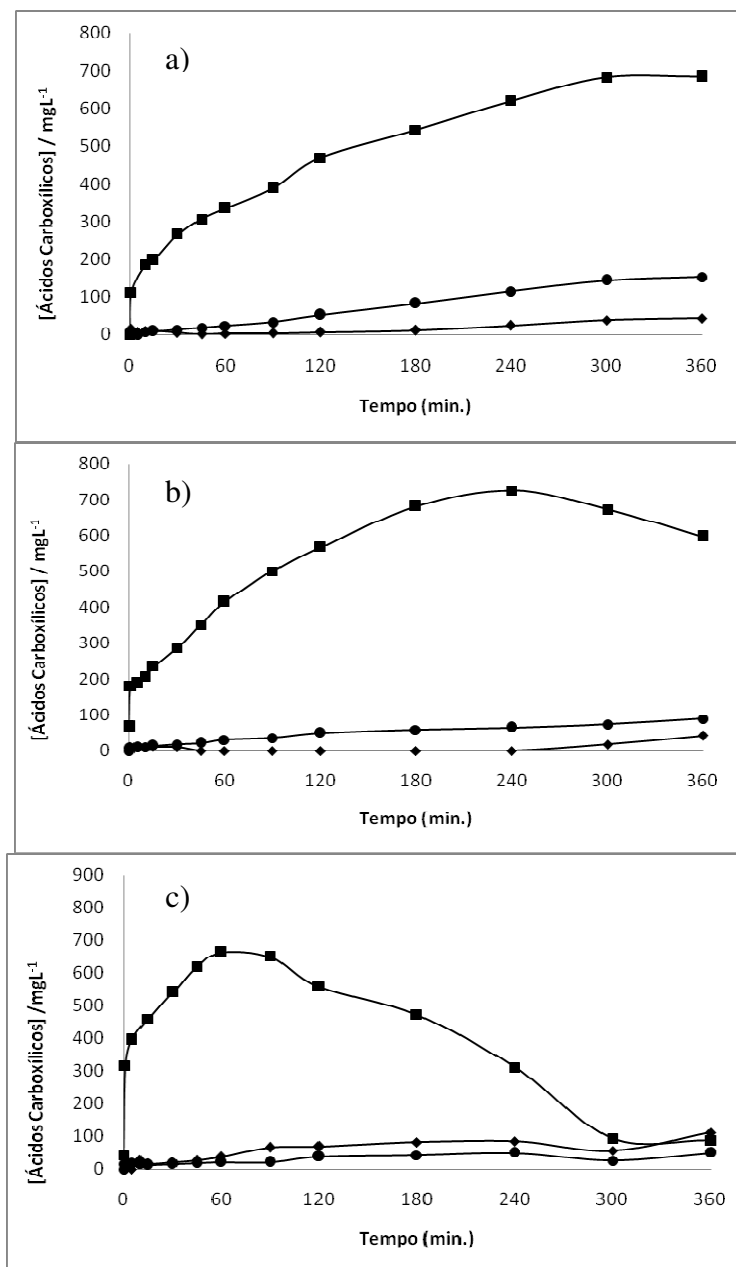


Figura 15: Evolução de ácidos carboxílicos gerados durante os processos com condição experimental: $[C_2mimCl]= 25 \text{ mM}$, $[H_2O_2]= 50 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}]= 5 \text{ mM}$, $pH= 3,0$, $T= 25 \text{ }^\circ \text{C}$. Na figura: a) Fenton, b) foto-Fenton (potência da lâmpada= 6 W) e c) foto-Fenton solar. (◆) ácido acético, (■) fórmico e (●) ácido oxálico.

Um comportamento diferente de ácidos carboxílicos gerados foi encontrado quando a solução de $[C_2mim]Cl$ foi tratada com o processo foto-Fenton solar. Como pode ser visto na Figura 15c, o ácido fórmico teve menos acúmulo em relação aos outros processos, atingindo concentrações de $87,79 \text{ mg L}^{-1}$ após 360 minutos de reação. Isto significa que provavelmente esse ácido foi rapidamente removido pelo ($\bullet OH$) juntamente com a radiação solar e foi provavelmente convertido em CO_2 .

Analisando os ácidos carboxílicos foi identificado o ácido fumárico ($t_r = 25,63$ min), mas não se pode fazer a cinética desse composto, pois a catalase que possui $t_r = 22,58$ min e um pico muito largo, sobrepôs o pico do ácido fumárico.

5.8 Íons inorgânicos liberados

A conversão do nitrogênio inicial do $[C_2mim]Cl$ (25 mM) em íons NO_3^- nos três tratamentos foi avaliada por cromatografia iônica. A Figura. 16 mostra que o íon NO_3^- foi formado geralmente mais rápido e sempre em maior medida, para o processo foto-Fenton solar. Após processar a degradação pelo reagente Fenton, no tempo de 360 min, a concentração do NO_3^- foi de $14,83$ mg L^{-1} para o foto-Fenton, $8,47$ mg L^{-1} e $57,47$ mg L^{-1} para o foto-Fenton solar. A oxidação mais rápida dos produtos com $\bullet OH$ então favoreceu sua mineralização com maior liberação de íons inorgânicos, principalmente quando reforçada sob radiação solar. Este comportamento está ligado a quebra do anel do imidazólio, pois é lá que se encontra o Nitrogênio.

De acordo com a Resolução do CONAMA n° 357/05, Classe 1 – Águas doces o valor máximo de nitrato a ser emitido no meio ambiente é de 10 mg L^{-1} . Assim, é necessário um pós-tratamento, como por exemplo, a troca iônica, utilizada no trabalho de Fonseca, 2008.

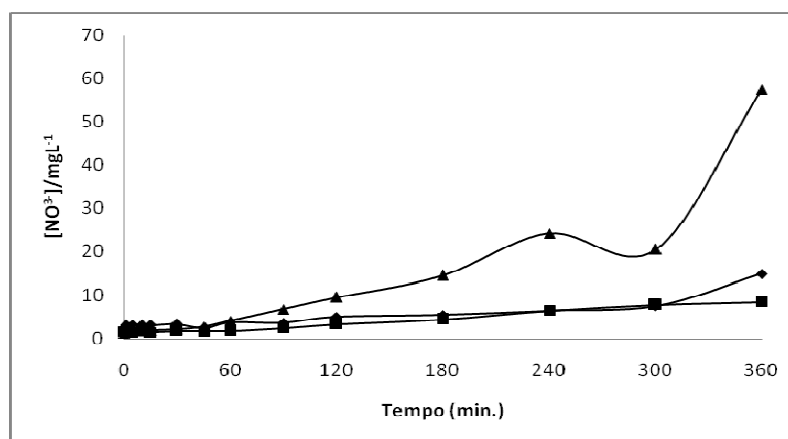


Figura 16: Oxidação do nitrogênio a Nitrato na solução durante os processos no tratamento de $[C_2mim]Cl = 25$ mM, com $[H_2O_2] = 50$ mM, $[Fe^{2+}] = 5$ mM, $pH = 3,0$, $T = 25$ ° C. (◆) processo Fenton, (■) processo foto-Fenton (potência da lâmpada = 6 W) e (▲) processo foto-Fenton solar.

É bem conhecido a reação de cloroaromáticos com radicais hidroxil para a liberação de íons cloreto (BRILLAS *et al.*, 2009; OZCAN *et al.*, 2008; PANIZZA E OTURAN, 2011). A evolução da concentração de Cl^- durante a degradação do $[C_2mim]Cl$ pelos três processos de

oxidação a 25 mM é apresentado na Figura 17. Como pode ser visto, no início da reação (0 min.) já tem cloreto, pois a própria molécula já possui Cl e foi utilizada a solução de HCl 0,1 M para acidificar o meio (cerca de 0,25 mg/L). Este íon (Cl^-) tem uma decaída na concentração até chegar os 360 min em todos os casos, correspondendo a 24, 32 e 38 % a menos do teor de cloreto na solução inicial (0 min.). Isso ocorre porque o cloreto começa a ser oxidado a clorato, como mostrado na Figura 17, chegando a formar até $10,27 \text{ mgL}^{-1}$ do clorato no processo foto-Fenton solar. Isso significa que o íon Cl^- é um íon inorgânico primário liberado na mineralização do $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$. Há também a liberação de CO_2 , NO_3^- e Cl^- .

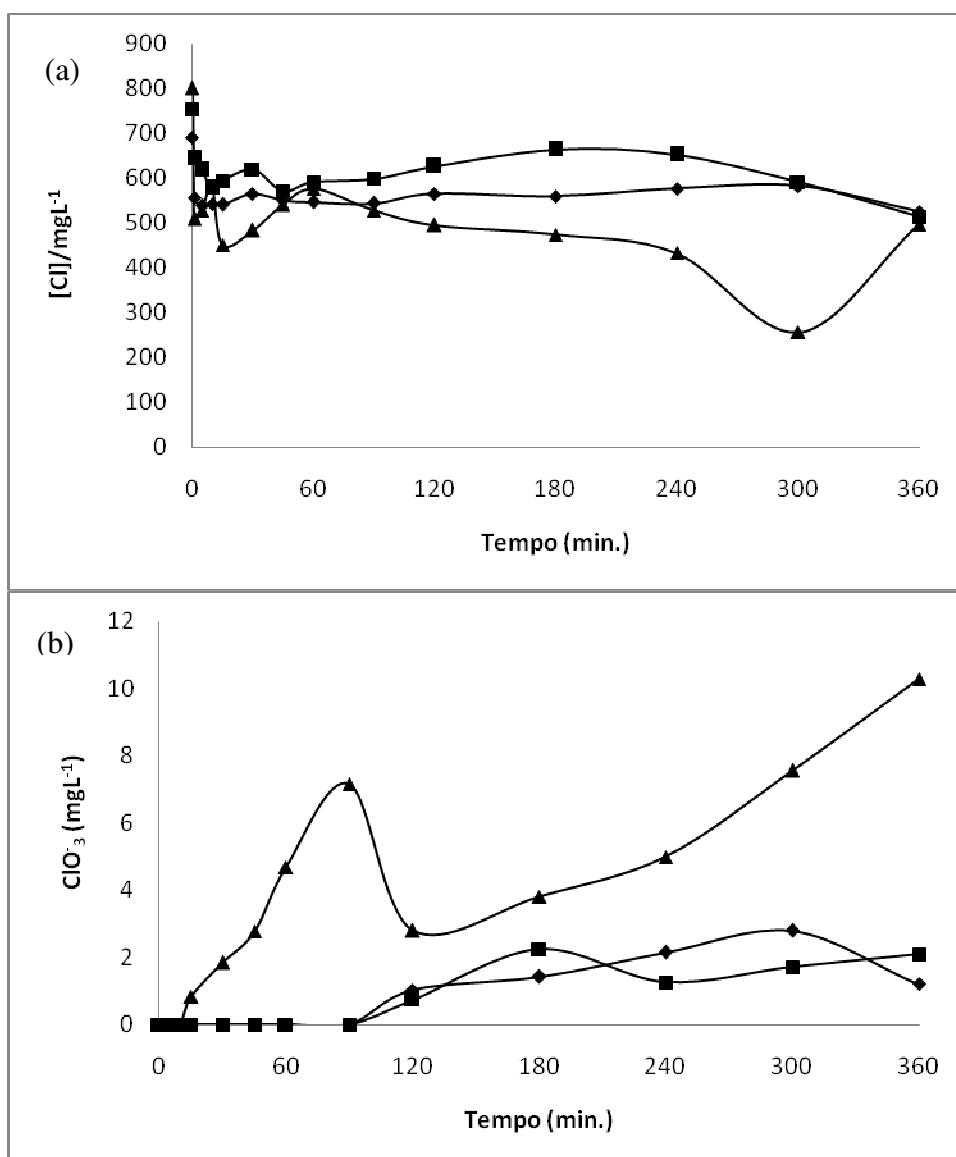


Figura 17: A concentração de íons cloreto acumulada durante os processos no tratamento de $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl} = 25 \text{ mM}$, com $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3,0$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) representa os cloretos e (b) representa os cloratos gerados. (♦) processo Fenton, (■) processo foto-Fenton (potência da lâmpada = 6 W) e (▲) processo foto-Fenton solar.

Na cromatografia iônica foi identificado também uma quantidade significativa do íon SO_4^{2-} . Esse íon é provindo do sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) adicionado na solução para obtenção do íon ferroso (Fe^{2+}). A Figura 18 apresenta a variação do íon sulfato ao longo do tempo, depois de 360 min, no entanto, 25%, 32% e 37% do sulfato para os processos Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton solar, respectivamente, foram removidos, o que pode também estar relacionado com a sua oxidação parcial de íons peroxodissulfato ($S_2O_8^{2-}$) Como se segue (PANIZZA E CERISOLA, 2009):

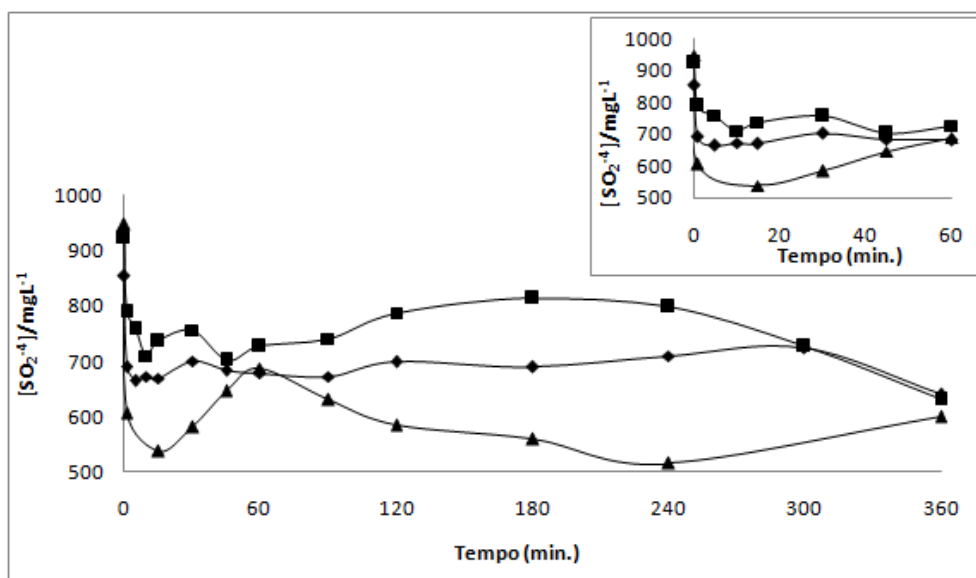


Figura 18: Evolução do sulfato na solução durante os processos no tratamento de $[C_2mimCl] = 25$ mM, com $[H_2O_2] = 50$ mM, $[Fe^{2+}] = 5$ mM, $pH = 3,0$, $T = 25$ ° C. (◆) processo Fenton, (■) processo foto-Fenton (potência da lâmpada = 6W) e (▲) processo foto-Fenton solar.

5.9 Sequência da reação proposta para a mineralização do $[C_2mim]Cl$

Com base nos intermediários detectados, a sequência de reação da Figura 19 é proposta para a oxidação do $[C_2mim]Cl$. Nesta sequência, $\bullet OH$ formado na reação é considerado como principal oxidante de produtos orgânicos, embora a reação paralela de alguns deles como $HO_2\bullet$ também é possível. O processo é iniciado pelo ataque do $\bullet OH$ em ambos o grupo metil e/ou etil ligados ao anel aromático do composto 1 causando a sua desmetilação para produzir 2, 3 ou 4. Além disso, degradação de todos esses derivados heteroaromáticos leva à mistura dos ácidos carboxílicos gerados. Estes compostos são oxidados para as espécies finais, ácidos

acético, oxálico e fórmico, que são diretamente transformados em CO₂. (GARCIA- SEGURA e BRILLAS, 2011).

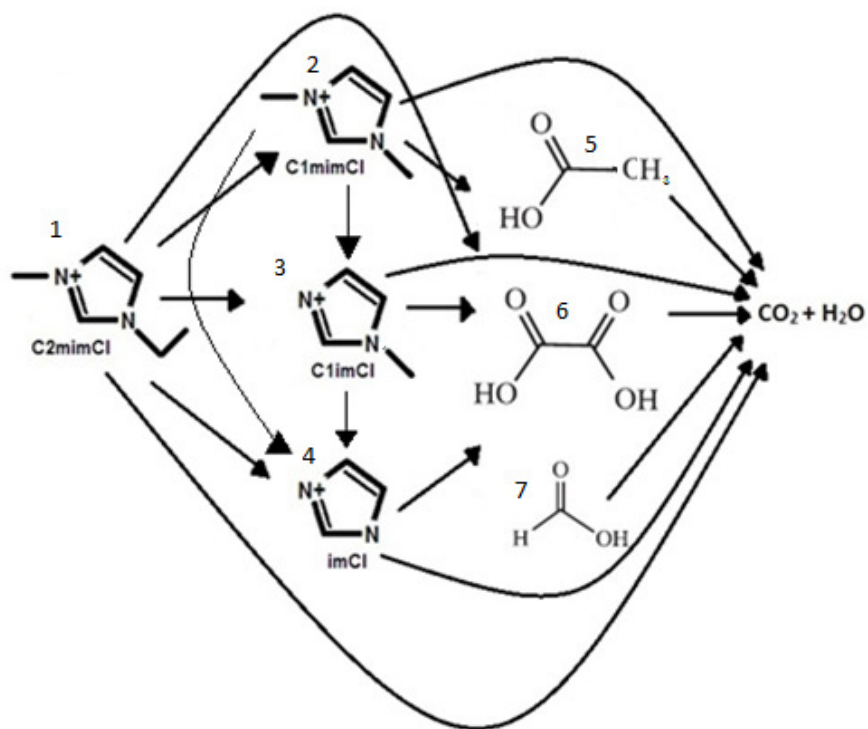


Figura 19: Sugestão do mecanismo de degradação do [C₂mim]Cl. (1) Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio, (2) Cloreto de 1-metil-3-metilimidazólio, (3) Cloreto de 1-metilimidazólio, (4) Cloreto de imidazólio, (5) Ácido acético, (6) Ácido oxálico e (7) Ácido fórmico.

5.10 Análise do Carbono Orgânico Total (COT)

COT teórico

O COT teórico de cada líquido iônico foi calculado de acordo com a equação 22 e os valores estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: COT teórico de cada líquido iônico.

LI	COT _{teórico} (mg/L)
[C ₂ mim]Cl	1800
[C ₄ mim]Cl	2403
[C ₆ mim]Cl	3004
[C ₈ mim]Cl	3605

COT experimental

O COT é uma variável de qualidade de água considerando o montante de carbono orgânico existente na amostra. Uma série de análises de água foram substituídas pela, agora obrigatória, análise da concentração de Carbono Orgânico Total. Esta análise tem o objetivo de avaliar a contaminação da água com a presença de impurezas orgânicas e verificar a remoção do carbono orgânico do meio. Para verificar a eficiência da mineralização do meio orgânico proposto foi utilizado a avaliação deste parâmetro para os três processos estudados e os resultados estão apresentados na Figura 20.

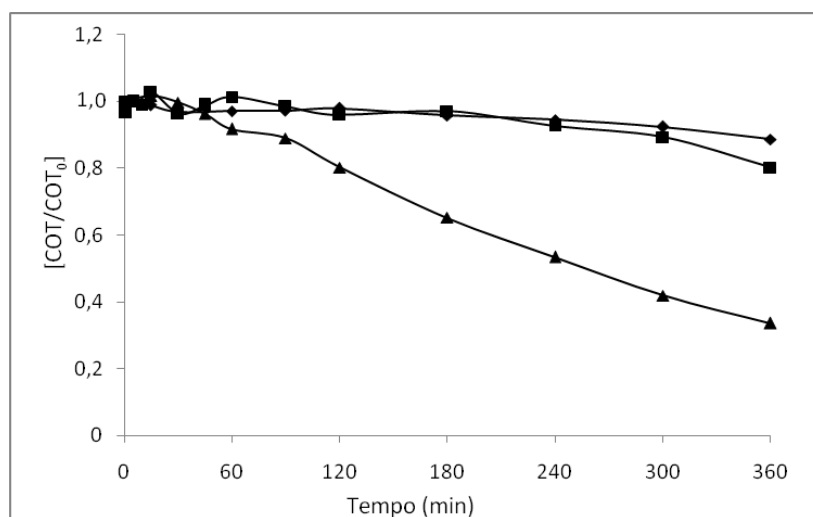


Figura 20: Efeito dos processos Fenton, foto-Fenton assistido e solar na degradação do COT (condições experimentais: $[C_2mimCl] = 25$ mM, $[Fe^{2+}] = 5$ mM, $[H_2O_2] = 50$ mM, pH=3, T= 25 °C). Processos (◆) Fenton, (■) foto-Fenton e (▲) foto-Fenton solar.

Os resultados obtidos mostraram que apenas no processo foto-Fenton solar houve uma boa remoção do COT de 66 %. A estabilidade da estrutura química do líquido iônico pode explicar o fato da complexidade para a degradação do anel imidazólio. Nesse processo há a degradação dos ácidos carboxílicos quase que total, porém ainda existe o COT dos intermediários aromáticos ($[C_1mim]Cl$, $[C_1im]Cl$ e $[im]Cl$) que não foram totalmente degradados.

As Figuras 21, 21 e 23 apresentam a variação nos teores do COT iniciais, durante e após passarem pelos processos estudados. O processo Fenton atingiu uma remoção de apenas 11%

do carbono orgânico total existente no [C₂mim]Cl, ou seja, degradação do COT do composto inicial e dos intermediários formados pela oxidação.

O processo foto-Fenton obteve uma pequena eficiência em relação ao Fenton, tendo uma remoção de 20%. As maiores taxas de diminuição de COT foram obtidas no processo foto-Fenton solar onde houve uma remoção de 66%. A adição sucessiva de peróxido, em intervalos de 30 min, melhora significativamente a capacidade de degradação do sistema.

Conforme os resultados apresentados neste trabalho, o processo foto-Fenton solar obteve a maior eficiência entre os processos estudados, seguido pelos processos foto-Fenton assistido e Fenton.

Zhou *et al.*, (2013 (b)) conseguiram uma remoção do COT de 81 a 85 % para [C_nmim]Br, (n= 2,4,6,8 e 10) de concentração inicial de 8 mM utilizando um sistema baseado em carbono ativado (ZVI / AC) em sistema de micro- eletrólise de ultra-som e ferro de valência zero, sendo que a concentração inicial deles foi cerca de 3x menor que a utilizada nesse estudo (25 mM).

Com a degradação do [C₂mim]Cl, conseguimos qualificar e quantificar os intermediários. Através dessas concentrações foi possível fazer o cálculo do COT dos intermediários como também o COT teórico da solução (somatório do COT do composto inicial mais o COT dos intermediários).

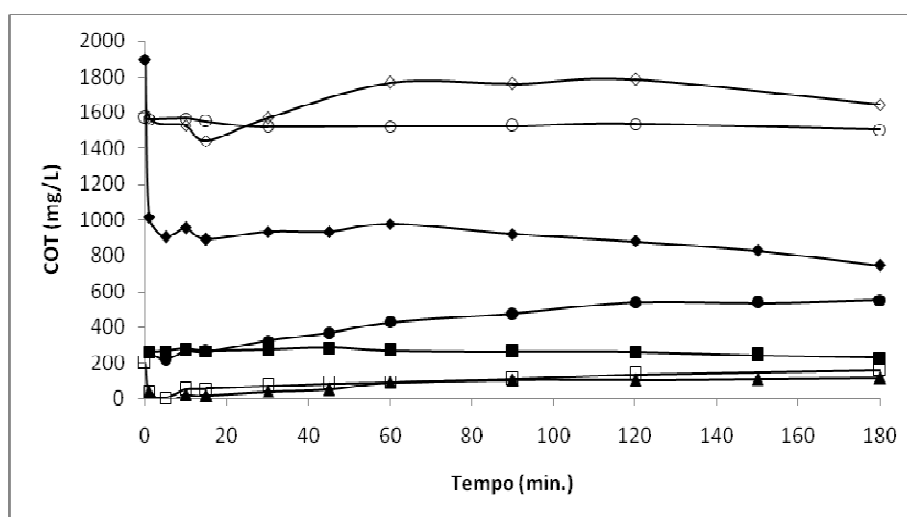


Figura 21: Efeito do processo Fenton na degradação do COT (condições experimentais: [C₂mimCl] = 25 mM, [Fe²⁺] = 5 mM, [H₂O₂] = 50 mM, pH=3, T= 25 °C). Compostos: (◆) COT do [C₂mim]Cl, (●) COT do [C₁mim]Cl, (■) COT do [C₁im]Cl, (▲) COT do [im]Cl, (◇) COT teórico, (○) COT experimental e (□) COT dos ácidos carboxílicos.

A Figura 21 apresenta os resultados do COT obtidos pelo processo Fenton. Esse processo não teve uma boa eficiência com 180 minutos de reação, pois houve uma pequena remoção do COT experimental. O processo não teve eficiência para mineralização do composto.

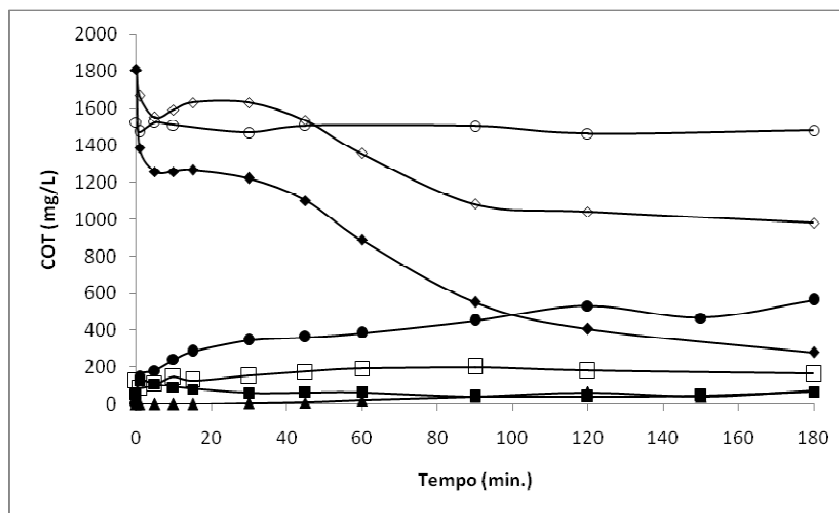


Figura 22: Efeito do processo foto-Fenton assistido na degradação do COT (condições experimentais: $[C_2mimCl] = 25 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 50 \text{ mM}$, $pH = 3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e radiação assistida de 6 W). Compostos: (◆) COT do $[C_2mim]Cl$, (●) COT do $[C_1mim]Cl$, (■) COT do $[C_1im]Cl$, (▲) COT do $[im]Cl$, (◇) COT teórico, (○) COT experimental e (□) COT dos ácidos carboxílicos.

A Figura 22 apresenta os resultados do COT obtidos pelo processo foto-Fenton. Esse processo teve uma eficiência melhor do que do Fenton, mas ainda precisaria de mais tempo de reação para a mineralização do composto. Neste processo houve um aumento na formação dos ácidos carboxílicos formados, chegando a uma concentração de $188,85 \text{ mg/L}$. Este processo também quase não conseguiu degradar o anel imidazólio a CO_2 e H_2O .

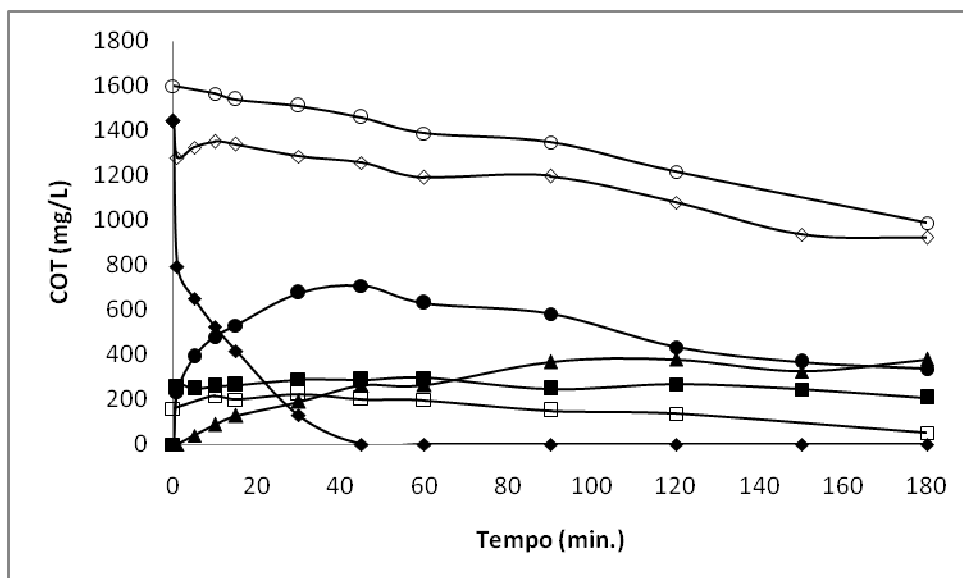


Figura 23: Efeito do processo foto-Fenton solar na degradação do COT (condições experimentais: $[C_2mimCl] = 25 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 50 \text{ mM}$, $pH = 3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e radiação solar. Compostos: (◆) COT do $[C_2mim]Cl$, (●) COT do $[C_1mim]Cl$, (■) COT do $[C_1im]Cl$, (▲) COT do $[im]Cl$, (◇) COT teórico, (○) COT experimental e (□) COT dos ácidos carboxílicos.

A Figura 23 apresenta os resultados obtidos pelo processo foto-Fenton solar, onde a radiação do sol acelera o processo de degradação do COT. Neste processo o COT experimental e o COT teórico ficaram bem próximos, onde essa diferença é o COT dos ácidos carboxílicos formados. Esse processo foi o que mais conseguiu degradar o anel imidazólio a CO_2 , H_2O e sais minerais. Espécies aromáticas ao serem degradadas são convertidas a ácidos orgânicos, outros compostos provavelmente menos agressivos, CO_2 e H_2O , tornando o meio viável à biodegradação.

Para fechar o balanço experimentalmente, a análise dos ácidos carboxílicos foi realizada, até 120 min há a formação dos ácidos chegando a uma concentração de 200,17 mg/L, mas após esse tempo, esses começam também a ser degradados.

6. CONCLUSÕES

Em busca de meios eficazes de degradação dos líquidos iônicos este estudo mostrou que os LI's podem ser degradados por oxidação química em um sistema de foto-Fenton solar.

As condições de trabalho do íon ferroso e do peróxido de hidrogênio foram encontradas, sendo elas 5 mM e 50 mM, respectivamente. Para analisar os efeitos dos processos seguintes e minimizar o custo com os insumos para realização da reação, foram escolhidas essas concentrações.

Dentre os processos Fenton estudados, os que utilizam a radiação ultravioleta mostraram-se, conseqüentemente, mais eficientes e com maiores taxas de reação. O processo foto-Fenton solar conseguiu degradar 100 % do [C₂mim]Cl em 45 min. Além de ser o mais eficiente é o mais vantajoso também em relação ao custo-benefício tornando o mais viável.

A degradação foi realizada pelos três processos estudados e a ordem de degradação foi [C₂mim]Cl > [C₄mim]Cl > [C₆mim]Cl > [C₈mim]Cl, mostrando que a eficiência da degradação depende do tamanho da cadeia alquílica.

Os resultados experimentais também mostram que a taxa de esgotamento dos LI's podem ser descritas por uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Para o estudo do COT foi utilizado apenas o [C₂mim]Cl e o processo foto-Fenton solar foi o mais rápido tendo 66,42 % de decaimento do COT com 360 min de reação, necessitando de mais tempo para a completa mineralização. Em contraste, o uso do processo Fenton promove o menor percentual da degradação COT.

Foram identificados e quantificados três intermediários aromáticos (cloreto de 1-metil-3-metilimidazólio, cloreto de 1-metilimidazólio e cloreto de imidazólio) detectados pelo HPLC, quatro ácidos carboxílicos (acético, fórmico, oxálico e fumárico) e os íons liberados como NO₃⁻, Cl⁻ e SO₄⁻² e a sua evolução quantificada pela cromatografia iônica.

Sendo assim, a utilização do POA na degradação dos LI's caracteriza uma alternativa promissora para o tratamento desse efluente. Desta forma, para trabalhos posteriores recomenda-se:

- Investigar a influência da temperatura no processo de oxidação, investigando a possibilidade em se trabalhar com valores de temperaturas mais altas;

- Determinar o peróxido residual na solução;
- Determinar a concentração do íon ferroso na solução final, pois se necessário, deve ser realizado um pós-tratamento;
- Realizar testes com efluentes reais da indústria em escala de bancada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRIGUEZ, J. Mecanismo e Aplicações da Reação de Fenton Assistida por Compostos Fenólicos Redutores de Ferro. *Química Nova*, vol.30, no.3, São Paulo, May/June, 2007.
- ALVES, J. F. Aplicação do Reagente de Fenton no Tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2004.
- ARMSTRONG, D.W.; HE, L.; LIU, Y.-S. Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography, *Anal. Chem.* 71, 3873–3876, 1999.
- BACARDIT, J.; STÖTZNER, J.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Effect of Salinity on the Photo-Fenton Process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (23), pp 7615–7619, 2007.
- BANDARA, J., MORRISJON, C., KIWI, J., PULGARIN, C., PERINCER, P., Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents, *J.Photochem. Photobiol. A.: Chem.*, 99, p.57-66, 1996.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO J. A.; AND RODRIGUEZ, J. J. Review An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J Chem Technol Biotechnol* 83:1323–1338, 2008.
- BERMUDEZ, M. Introduction to the ionic liquids special issue, *Tribol. Lett.* 40, 213, 2010.
- BIDGA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Progres*, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.
- BLAKE D.M. Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. *National renewable Energy laboratory report NREL/TP-430-22197*, 1997.

- BRILLAS, E., GARCIA-SEGURA, S., SKOUMAL, M., ARIAS, C. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* 79 (6), 605e612, 2010.
- BRILLAS, E., SIRÉS, I. AND OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.* 109, 6570–6631, 2009.
- BUSZEWSKI, B. & STUDZIŃSKA, S. A Review of ionic liquids in chromatographic and electromigration techniques. *Chromatographia*, 68, 1-10, ISSN 0009-5893, 2008.
- CHACON, J.M., LEAL, M.T., SANCHEZ, M., BANDALA, E.R.. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. *Dyes Pigments* 69, 144–150, 2006.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability. *Water Research*, v. 35, n. 4, p. 1047-1051, 2001.
- COLEMAN, D.; GATHERGOOD, N. Biodegradation studies of ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.* 39, 600–637, 2011.
- CONAMA, Resolução n° 357, de 17 de março de 2005.
- COTA, I.; GONZALEZ-OLMOS, R.; IGLESIAS, M.; MEDINA, F. New short aliphatic chain ionic liquids: synthesis, physical properties, and catalytic activity in aldol condensations, *J. Phys. Chem. B* 111, 12468–12477, 2007.
- COULING, D.J., BERNOT, R.J., DOCHERTY, K.M., DIXON, J.K., MAGINN, E.J. Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling. *Green Chem.* 8, 82–90, 2006.
- CZERWICKAA, M.; STOLTEB, S.; MÜLLERC, A.; SIEDLECKAA, E.M.; GOŁĘBIEWSKI, M.; KUMIRSKAA, J.; STEPNOWSKI, P. Identification of ionic liquid breakdown products in an advanced oxidation system. *Journal of Hazardous Materials* 171, 478–483, 2009.
- DOCHERTY, K.M., KULPA, C.F. Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chem.* 7, 185–189, 2005.

- DOCHERTY, K.M.; DIXON, J.K.; KULPA JR., C.F. Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community, *Biodegradation* 18, 481–493, 2007.
- DUPONT, J.; SOUZA, R.F. DE; SUAREZ, P.A.Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis, *Chem. Rev.* 102, 3667– 3692, 2002.
- FABIANSKA, A.; OSSOWSKI, T.; BOGDANOWICZ, R.; CZUPRYNIAK, J.; GNYBA, M.; ODZGA, T. JANSSENS, S. D.; HAENEN, K. AND SIEDLECKA, E. M. Electrochemical oxidation of ionic liquids at highly boron doped diamond electrodes. *Phys. Status Solidi A* 209, No. 9, 1797–1803, 2012.
- FALLMANN, H., KRUTZLER, T., BAUER, R., MALATO, S., BLANCO, J., Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catal. Today* 54, 309–319, 1999.
- FLOTRON, V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of Sorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil, Sludge and Sediment Samples Using the Fenton's Reagent Process. *Chemosphere*. 59:1427-1437, 2005.
- FONSECA, A. L. da. Uso da tecnologia de troca iônica no tratamento de águas contaminadas com nitratos do aquífero dunas – Barreiras Natal/RN – Brasil. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- GARCIA-SEGURA, S., BRILLAS, E. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *Water Research* 45 (9), 2975-2984, 2011.
- GATHERGOOD, N.; GARCIA, M.T.; SCAMMELLS, P.J. Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation. *Green Chem* 3:166–175, 2004.
- GERMETEC, Disponível em: <http://www.germetec.com.br/raiz/esgoto.asp>. Acesso em 14 de fev. 2014.
- GORDON, C.M. New developments in catalysis using ionic liquids, *Appl. Catal. A* 222 101–117, 2001.

- GUINÉ, E., ARIAS, C., CABOT, P.L., GARRIDO, J.A., RODRÍGUEZ, R.M., CENTELLAS, F., BRILLAS, E. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Research* 42 (1e2), 499-511, 2008.
- GULYAS, H. Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters, *Water. Sci. Technol.* 36, 9–16, 1997.
- GUTOWSKI, K. E.; BROKER, G. A.; WILLAUER, H. D.; HUDDLESTON, J.G.; SWATLOSKI, R. P.; HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D. Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations. *Journal of American Chemical Society.* 125: 6632-6633, 2003.
- HAN, S.; WONG, H.T.; LIVINGSTON, A.G. Application of organic solvent nanofiltration to separation of ionic liquids and products from ionic liquid mediated reactions, *Chem. Eng. Res. Des.* 83, 309–316, 2005.
- HERNÁNDEZ-RODRIGUEZ¹, M.J.; FERNANDEZ-RODRIGUEZ, C.; DONA-RODRIGUEZ, J.M.; GONZALEZ-DIAZ, O.M.; ZERBANI, D.; PEREZ PENA J. Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 163–171, 2014.
- 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.
- HOLBREY, J.D.; SEDDON, K.R. Ionic liquids. *Clean Prod Proc* 1:223– 226, 1990.
- JASTORFF, B.; STORMANN, R.; RANKE, J.; MÖLTER, K.; STOCK, F.; OBERHEITMANN, B.; HOFFMAN, W.; HOFFMANN, J.; NUCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; FILSER, J. How hazardous are ionic liquids? Structure-activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation, *Green Chem.* 5, 136–142, 2003.

- JULIO, M.; NEVES, E. F. A.; TROFINO, J. C.; BERNARDO, L. Emprego do Reagente de Fenton como Agente Coagulante na Remoção de Substâncias Húmicas de Água por Meio da Flotação por Ar Dissolvido e Filtração. *Engenharia Sanitária Ambiental*, 11(3):260-268, jul.-set. graf, tab. 2006.
- KANG, Y. W.; HWANG, K. Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. *Water Research*, v. 34, n.10, p. 2786-2790, 2000.
- KIM, S. M.; GEISSEN, S. U.; VOLGELPOHL, A. Landfill Leachate Treatment by a Photoassisted Fenton Reaction. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 239-249, 1997.
- KIWI, J.; LOPEZ, J. A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention during Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻). *Environmental Science & Technology*, v. 34, p. 2162-2168, 2000.
- KREMER, M. L. The Fenton Reaction. Dependence of the Rate on pH. *American Chemical Society*, 107, p. 1734-1741, 2003.
- KRUTZLER, T., FALLMANN, H., MALETZKY, P., BAUER, R., MALATO, S., BLANCO, J., Solar driven degradation of 4-chlorophenol, *Catal. Today*, 54, p.321-327, 1999.
- KUBISA, P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. *Progress in Polymer Science*, 29: 3-12, 2004.
- KUMAR, R.A., PAPAÍCONOMOU, N., LEE, J.M., SLMINEN, J., CLARK, D.S., PRAUSNITZ, J.M. In vitro cytotoxicities of ionic liquids: effect of cation rings, functional groups, and anions. *Environ. Toxicol.* 24, 388–395, 2009.
- KUO, W. G. Decolorizing dye Wastewater with Fenton's Reagent. *Water Research*, v. 26, n. 7, p. 881-886, 1992.
- LANGE, C. L.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; JÚNIOR, W. R. M. Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário por Processo Oxidativo Avançado Empregando Reagente de Fenton. *Engenharia Sanitária Ambiental*, vol.11 no.2 Rio de Janeiro Apr./June, 2006.

- LATAŁA, A.; NE, DZI, M.; STEPNOWSKI, P. Toxicity of imidazolium and pyridinium based ionic liquids towards algae. *Chlorella vulgaris*, *Oocystis submarina* (phytoplankton green algae) and *Cyclotella meneghiniana*, *Skeletonema marinoi* (diatoms), *Green Chem.* 11, 580–588, 2009.
- LIU, Y.; ZHANG, S.; YUANG, J.; SHI, L. & ZHENG, L. Dispersion of multiwalled carbon nanotubes by ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 359, 66-70, ISSN: 0927-7757, 2010.
- LIU, X.; ZHOU, F.; LIANG, Y.; LIU, W. Benzotriazole as the additive for ionic liquid lubricant: one pathway towards actual application of ionic liquids, *Tribol. Let.* 23, 191–196, 2006.
- LIWARRSKA-BIZUKOJC, E.; GENDASZEWSKA, D. Removal of imidazolium ionic liquids by microbial association: Study of the biodegradability and kinetics. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 115: 71-75, 2013.
- MA, J.M., CAI, L.L., ZHANG, B.J., HU, L.W., LI, X.Y., WANG, J.J. Acute toxicity and effects of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids on green algae. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 73, 1465–1469, 2010.
- MACHULEK, A.; MORAES, J. E. F.; GIONGO, C. V.; SILVÉRIO, C. A.; FRIEDRICH, L. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GONZALEZ, M. C.; QUINA, F. H. Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process. *Environmental Science & Technology*, 41, p. 8459-8463, 2007.
- MACIEL, R.; SANT ANNA, G. L.; DEZOTTI, M. Phenol Removal from High Salinity Effluents Using Fenton's Reagent and Photo-Fenton Reactions. *Chemosphere*, 57, 711, 2004.
- MALATO, S., BLANCO, J., MALDONADO, M.I., OLLER, I., GERNJAK, W., PE'REZ-ESTRADA, L., Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: main results of a demonstration plant. *J. Hazard. Mater.* 146, 440–446, 2007.

- MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Appl. Catal. B: Environ.* 37, 1–15, 2002.
- MARKIEWICZ, M.; STOLTE, S.; LUSTIG, Z.; LUCZAK, J.; SKUP, M.; HUPKA, J.; JUNGNICHEL, C. Influence of microbial adaptation and supplementation of nutrients on the biodegradation of ionic liquids in sewage sludge treatment processes. *Journal of Hazardous Materials*, 195: 378-382, 2011.
- MARQUES, C.F.C.; MOURÃO, T.; NEVES, C.M.S.S.; LIMA, A.S.; BOAL-PALHEIROS, I.; COUTINHO, J.A.P.; FREIRE, M.G. Aqueous biphasic systems composed of ionic liquids and sodium carbonate as enhanced routes for the extraction of tetracycline. *Biotechnology Progress*, 29: 645-654, 2013.
- MATHEWS, C.J.; SMITH, P.J.; WELTON & T. PALLADIUM. Catalysed Suzuki cross-coupling reactions in ambient temperature ionic liquids. *Chem. Commun.*, 14, 1249-1250, ISSN 1359-7345, 2000.
- MATZKE, M.; STOLTE, S.; THIELE, K.; JUFFERNHOLZ, T.; ARNING, J.; RANKE, J.; WELZ-BIERMANN, U.; JASTORFF, B. The influence of anion species on the toxicity of ionic liquids observed in an (eco)toxicological test battery, *Green Chem.* 9, 1198–1207, 2007.
- MCLAUGHLIN, M., EARLE, M.J., GÎLEA, M.A., GILMORE, B.F., GORMANA, S.P., SEDDON, K.R. Cytotoxicity of 1-alkylquinolinium bromide ionic liquids in murine fibroblast NIH 3T3 cells. *Green Chem.* 13, 2794–2800, 2011.
- MINAMI, I. Ionic liquids in tribology. *Molecules*, 14, 2286-2305, ISSN: 1420-3049, 2009.
- MORAES, J. E. F.; QUINA, F. H.; NASCIMENTO, C. A. O.; SILVA, D. N.; FILHO, O. C. Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process. *Environmental Science & Technology*, 38, p. 1183-1187, 2004.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. *Journal of Hazardous Materials*, 28, p.33-50, 2003.

- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova*, v.30 n.2 São Paulo mar./abr, 2007.
- OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L. Ionic liquids: Perspectives for organic and catalytic reactions, *J. Mol. Catalysis A* 182, 419–437, 2002.
- OTURAN, M.A., PIMENTEL, M., OTURAN, N., SIRES, I. Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. *Electrochimica Acta* 54 (2), 173-182, 2008.
- OZCAN, A.; SAHIN, Y.; KOPARAL, A.S.; OTURAN, M.A. Degradation of picloram by the electro-fenton process", *J. Hazard. Mater.*, VOL. 153, P.718-727, 2008.
- PANIZZA, M., CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews* 109 (12), 6541-6569, 2009.
- PANIZZA, M. AND OTURAN, M.A. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. *Electrochim. Acta*, 56(20), 7084-7087, 2011.
- PAPAGEORGIOU, □.; ATHA□ASSOV, Y.; ARMA□D, M.; BO□H^OTE, P.; PETTERSSON, H.; AZAM, A.; GR^ATZEL, M. The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications, *J. Electrochem. Soc.* 143, 3099–3108, 1996.
- PERICA, B.; SIERRAA, J.; MARTÍA, E.; CRUANASA, R.; GARAU, M. A.; ARNINGB, J.; BOTTIN-WEBERB, U.; STOLTEB,. S. (Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids. *Journal of Hazardous Materials* 261, 99– 105, 2013.
- PETKOVIC, M., SEDDON, K.R., REBELOA, L.P.N., PEREIRA, C.S. Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability. *Chem. Soc. Rev.* 40, 1383–1403, 2011.
- PHAM, T.P.T.; CHO, C.-W.; YUN, Y.-S. Ecotoxicological Effects and Biodegradability of Ionic Liquids Associated with Imidazolium and Pyridinium Cations, *Appl. Chem.* 11, 105–108, 2007.

- PHAM, T.P.T.; CHO, C.-W.; YUN, Y.-S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review, *Water Res.* 44 352–372, 2010.
- PINTO, P.C., COSTA, A.D., LIMA, J.L., SARAIVA, M.L. Automated evaluation of the effect of ionic liquids on catalase activity. *Chemosphere* 82, 1620–1628, 2011.
- PINTOR, A. M. A., VILAR, V. J. P., BOAVENTURA, R. A. R. Decontamination of cork wastewaters by solar-photo-Fenton process using cork bleaching wastewater as H₂O₂ source. *Solar Energy* 85, 579–587, 2011.
- QUIJANO, G.; COUVERT, A.; AMRANE, A.; DARRACQ, G.; COURIOL, C.; CLOIREC, P.L.; PAQUIN, L.; CARRIE, D. Toxicity and biodegradability of ionic liquids: new perspectives towards whole-cell biotechnological applications, *Chem. Eng. J.* 174, 27–32, 2011.
- RAMOS, C. S. F. P. Análise e Optimização do Desempenho Ambiental da Área Fabril da FISIFE, Instituto Superior Técnico, 2009.
- RANKE, J.; MÖLTER, K.; STOCK, F.; BOTTIN-WEBER, U.; POCZOBUTT, J.; HOFFMANN, J.; ONDRUSCHKA, B.; FILSER, J.; JASTORFF, B. Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays, *Ecotox. Environ. Safety* 58, 396–404, 2004.
- RANTWIJK F., LAU, R.M., SHELDON, R.A., Biocatalytic transformations in ionic liquids, *Trends Biotechnol.* 21, 131–138, 2003.
- ROGERS R. D., SEDDON, K. Ionic liquids: Industrial applications for Green Chemistry. *American Chemical Society ACS Ser.* 818. Oxford University Press, Washington DC, 2002.
- ROMERO, A.; SANTOS, A.; TOJO, J.; RODRÍGUEZ, A. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids, *J. Hazard. Mater.* 151, 268–273, 2008.
- ROSIN, A. P. Comparação da Eficiência dos Métodos de Fenton e Ozonização no Tratamento de Sedimento Estuarino Contaminado por Petróleo Cru. Dissertação de Mestrado, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, Santa Catarina, Brasil, 2007.

- SAGAWA, G., LEHNARD, A., LUBBER, M., BAHNEMANN, D. The insulated solar Fenton hybrid process: fundamental investigations. *Helv. Chim. Acta* 84, 3742–3759, 2001.
- SALVADORI, P., CUZZOLA, A., BERNINI, M. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂. *Appl. Catal. B: Environ.* 36, 231–237, 2002.
- SHELDON R. Catalytic reactions in ionic liquids, *Chem. Commun.* 2399–2407, 2001.
- SIEDLECKA, E.M.; CZERWICKA, M.; NEUMANN, J.; STEPNOWSKI, P.; FERNÁNDEZ J. F. AND THÖMING, J. Ionic Liquids: Methods of Degradation and Recovery, Edited by Prof. Alexander Kokorin, ISBN 978-953-307-349-1, 2011.
- SIEDLECKA, E. M.; CZERWICKA, M.; STOLTE, S.; STEPNOWSKI, P.; Stability of Ionic Liquids in Application Conditions. *Curr. Org. Chem* - in press, ISSN: 1385-2728, 2010.
- SIEDLECKA, E. M.; GOLEBIEWSKI, M.; KACZYNSKI, Z.; CZUPRYNIAK, J.; OSSOWSKI, T.; STEPNOWSKI, P. Degradation of ionic liquids by Fenton reaction; the effect of anions as counter and background ions, *Appl. Catal. B: Environ.* 91, 573–579, 2009.
- SIEDLECKA, E. M.; MROZIK, W.; KACZYNSKI, Z.; STEPNOWSKI, P. Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in a Fenton-like system. *Journal of Hazardous Materials* 154, 893–900, 2008.
- SIEDLECKA E.; STEPNOWSKI P. Decomposition rates of methyl tert butyl ether and its by-products by the Fenton system in saline wastewaters. *Sep Purif Technol* 52:317–324, 2006a.
- SIEDLECKA, E.; STEPNOWSKI, P. Effect of chlorides and sulfates on the performance of a Fe³⁺/H₂O₂ Fenton-like system in the degradation of MTBE and its byproducts, *Water Environ. Res.* 79, 2318–2324, 2007.

- SIEDLECKA, E. M.; STEPNOWSKI, P. The effect of alkyl chain length on the degradation of alkyimidazolium- and pyridinium-type ionic liquids in a Fenton-like system. *Environ Sci Pollut Res* 16:453–458, 2009.
- SIEDLECKA E; STEPNOWSKI P. Treatment of oily port wastewater effluents using the UV/H₂O₂ photodecomposition system. *Water Environ Res* 78(8):852–856, 2006b.
- SIEDLECKA, E. M.; STOLTE, S.; GOŁĘBIOWSKI, M.; NIENSTEDT, A.; STEPNOWSKI, P.; THÖMING, J. “Advanced oxidation process for the removal of ionic liquids from water: The influence of functionalized side chains on the electrochemical degradability of imidazolium cations” *Separation and Purification Technology* 101 26–33, 2012.
- SIRÉS, I., BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environment International* 40, 212-229, 2012.
- SOUZA, K. R. Degradação foto-Fenton de carbono orgânico total em efluentes da industria de beneficiamento de castanha de caju. Dissertação de Mestrado, Natal – RN, 2005.
- STEPNOWSKI, P. Preliminary assessment of the sorption of some alkyl imidazolium cations as used in ionic liquids to soils and sediments, *Aust. J. Chem.* 58, 170–173, 2005.
- STEPNOWSKI, P.; MROZIK, W.; NICHTHAUSER, J. Adsorption of alkyimidazolium and alkyipyridinium ionic liquids onto natural soils, *Environ. Sci. Technol.* 41, 511–516, 2007.
- STEPNOWSKI, P.; ZALESKA, A. Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 170, 45–50, 2005.
- STOLTE, S.; ABDULKARIM, S.; ARNING, J.; BLOMEYER-NIENSTEDT, A.-K.; BOTTIN-WEBER, U.; MATZKE, M.; RANKE, J.; JASTORFF, B.; THOMING, J. Primary biodegradation of ionic liquid cations, identification of degradation products of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride and electrochemical wastewater treatment of poorly biodegradable compounds, *Green Chem.* 10, 214–224, 2008.

- STOLTE, S.; MATZKE, M.; ARNING, J.; BOSCHEN, A.; PITNER, W.R., WELZBIERMANN, U.; JASTORFF, B.; RANKE, J. Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids, *Green Chem.* 9, 1170–1179, 2007.
- STOLTE, S.; STEUDTE, S.; IGARTUA, A. & STEPNOWSKI, P. The biodegradation of ionic liquids - the view from a chemical structure perspective. *Curr. Org. Chem.* - in press, ISSN 1385-2728, 2010.
- STUDZINSKA, S., BUSZEWSKI, B. Study of toxicity of imidazolium ionic liquids to watercress (*Lepidium sativum* L.). *Anal. Bioanal. Chem.* 393, 983–990, 2009.
- SUAREZ, P.A.Z.; EINLOFT, S.; DULLIUS, J.E.L.; SOUZA, R.F. DE; DUPONT, J. Synthesis and physical–chemical properties of ionic liquids on 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium cation, *J. Chim. Phys.* 95, 1626–1639, 1998.
- TOKUMURA, M., ZNAD, H. T., KAWASE, Y. Decolorization of dark brown colored coffee effluent by solar photo-Fenton reaction: Effect of solar light dose on decolorization kinetics. *Water Research* 42, 4665 – 4673, 2008.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. Alternative Disinfectants and Oxidants. Guidance Manual. Office of Water 4607, EPA 815-R-99-014, 1999, 330p.
- USET, B.; GARCIA, J., CASADO, J.; DOMENECH, X., PERAL, J., Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, vol. 41, p. 1187-1192, 2000.
- VENKATADRI, R. and PETERS, R. W., Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxideassisted photocatalysis. *Hazard. Waste Hazard. Materials*, 10, p. 107-149, 1993.
- VENTURA, S.P.M.; GONÇALVES, A.M.M.; SINTRA, T.; PEREIRA, J.L.; GONÇALVES, F.; COUTINHO, J.A.P. Designing ionic liquids: the chemical structure role in the toxicity. *Ecotoxicology*. 22: 1-12, 2013.
- VENTURA, S.P.M.; BARROS, R.F.; SINTRA, T.; SOARES, C.M.F.; LIMA, A.S.; COUTINHO, J.A.P. Simple screening method to identify toxic/non-toxic ionic liquids:

Agar diffusion test adaptation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 83: 55-62, 2012.

VILAR, V.J.P., CAPELO, S.M.S., SILVA, T.F.C.V., BOAVENTURA, R.A.R. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. *Catal. Today*, doi:10.1016/j.cattod.2010.08.025, 2011.

WASSERSCHIED, P., WELTON, T. Ionic liquids in synthesis. *Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, 2002.

WELTON, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.* 99, 2071–2083, 1999.

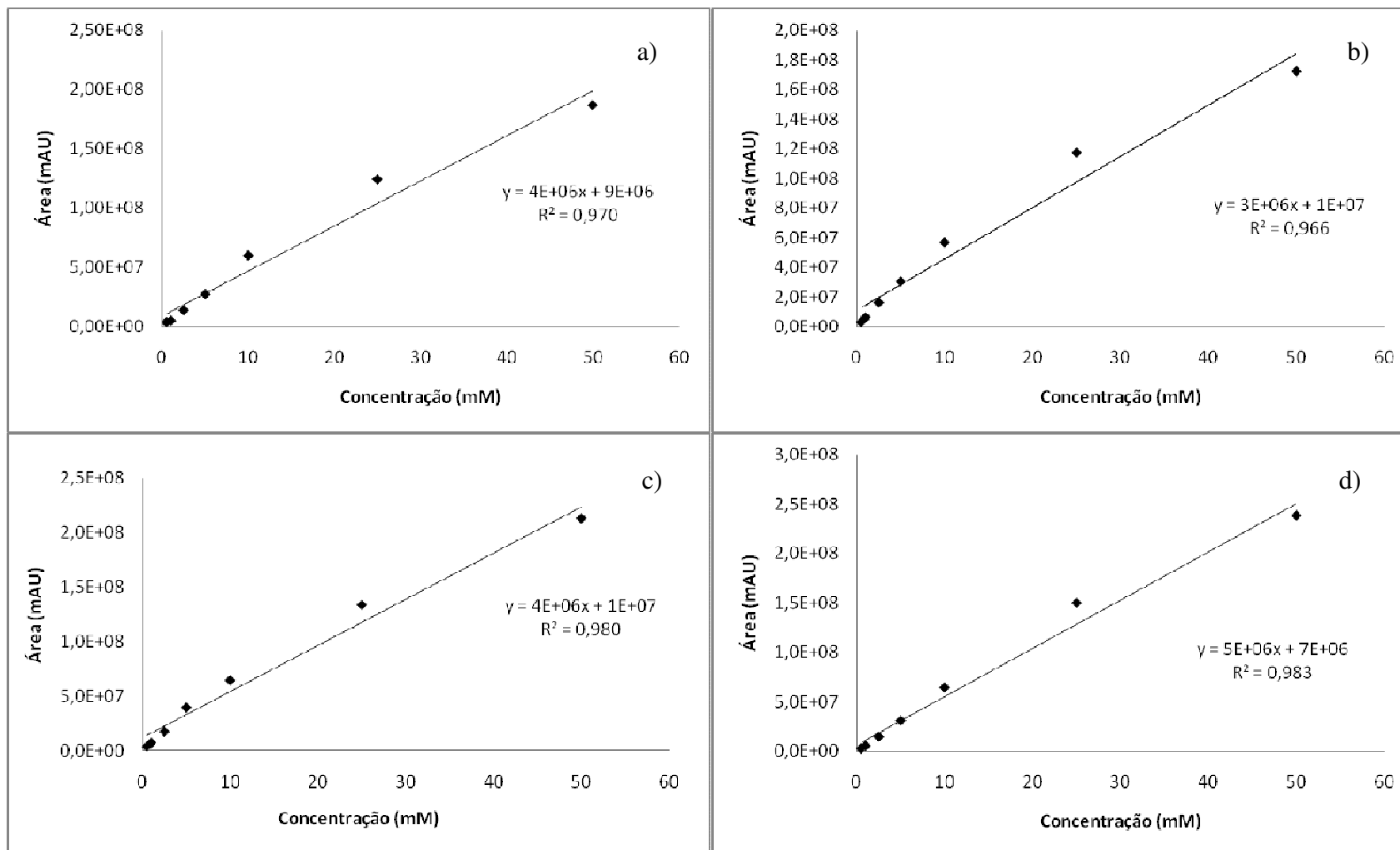
WU, D., LIU, M., DONG, D., ZHOU, X. Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals. *Microchem. J.* 85, 250–256, 2007.

ZARE, A.; ABI, F.; MOOSAVI-ZARE, A. R.; BEYZAVI, M. H.; ZOLFIGOL, M. A. Synthesis, characterization and application of ionic liquid 1,3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient catalyst for the preparation of hexahydroquinolines. *Journal of Molecular Liquids* 178, 113–121, 2013.

ZHOU, H.; SHEN, Y.; LV, P.; WANG, J.; FAN, J. Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid by ultrasound and zero-valent iron/activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 104 208–213, 2013 (a).

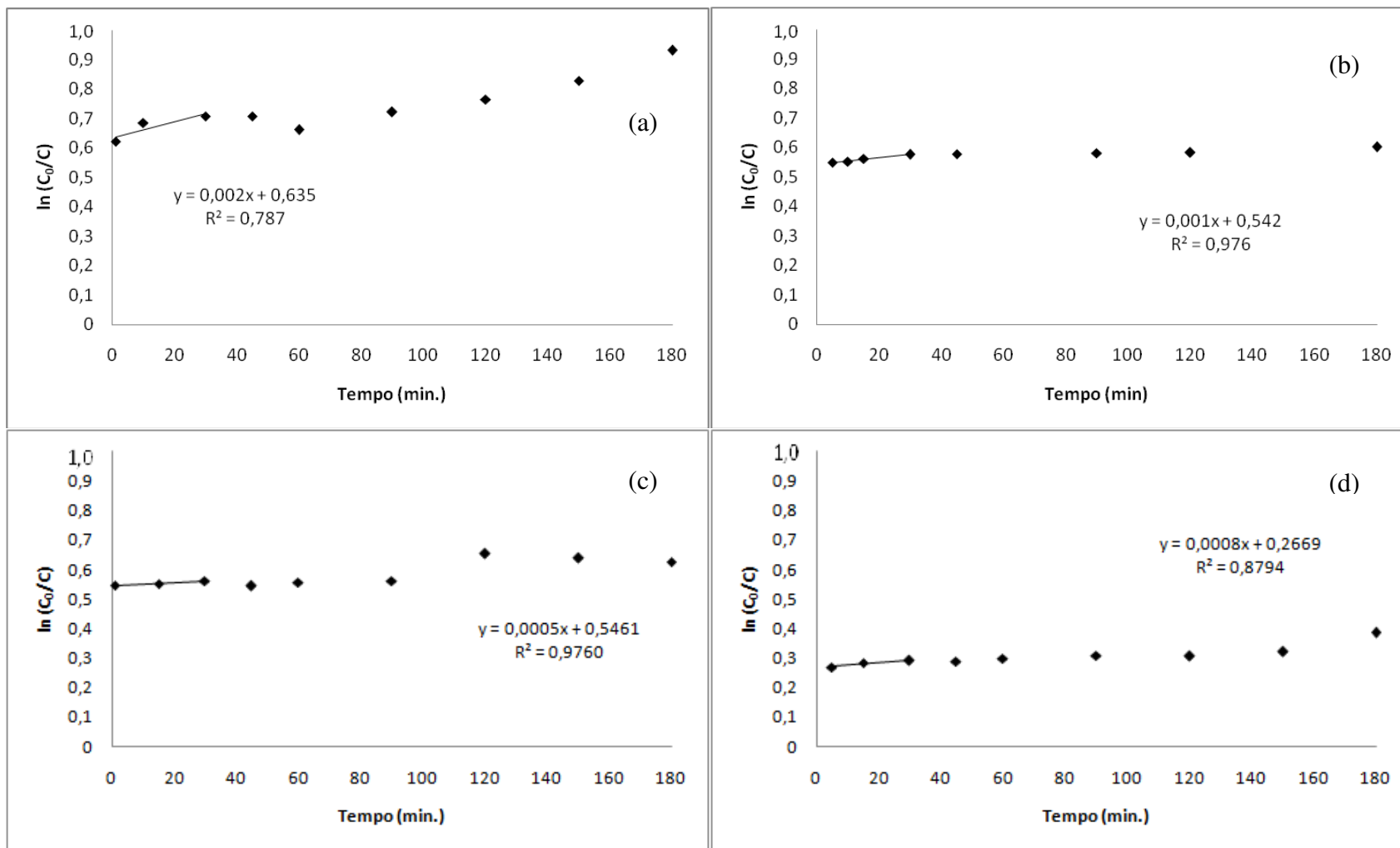
ZHOU, H.; LV, P.; SHEN, Y.; WANG, J.; FAN, J. Identification of degradation products of ionic liquids in an ultrasound assisted zero-valent iron activated carbon microelectrolysis system and their degradation mechanism. *Water research* 47, 3514 e 3522, 2013 (b).

Anexo I

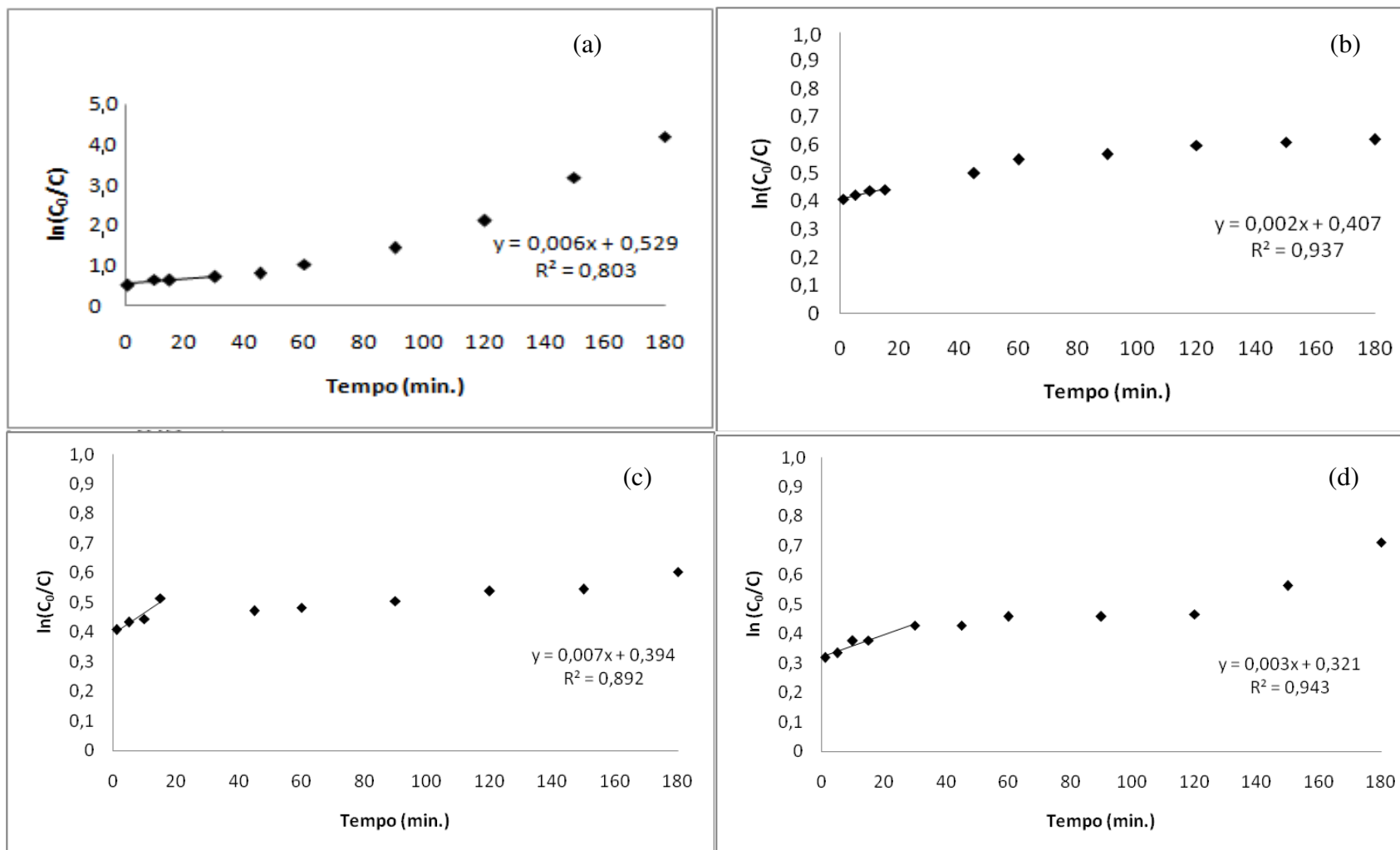


Anexo I: Curvas analíticas da área pela concentração dos padrões dos líquidos iônicos no HPLC: a) C₂mimCl, b) C₄mimCl, c) C₆mimCl e d) C₈mimCl.

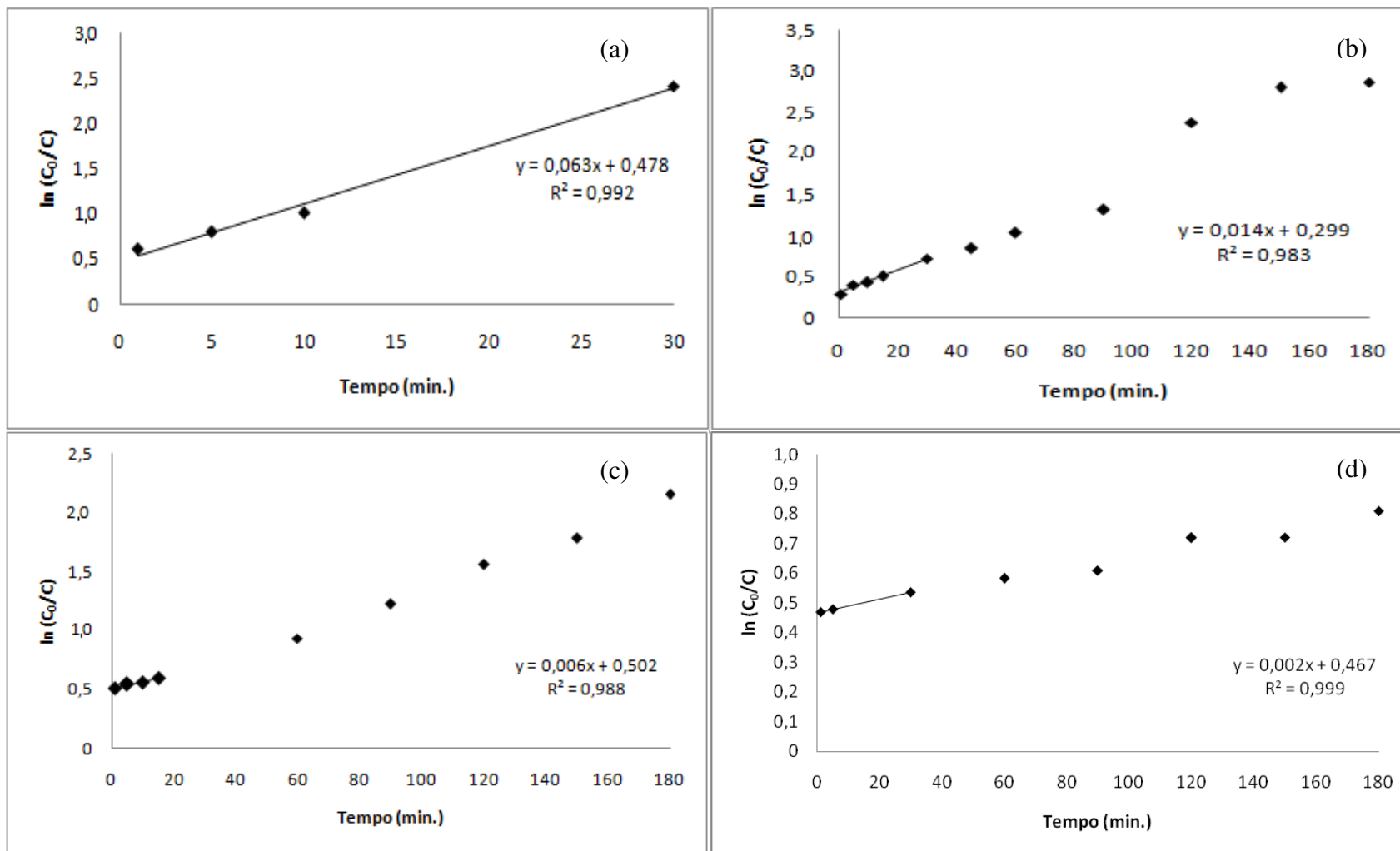
Anexo II



ANEXO II.1: Curvas de ajuste para cinética de primeira ordem da degradação do $[C_2mimCl]$ em um sistema H_2O_2 / Fe^{2+} (condições experimentais: $[LI] = 25$ mM, $[Fe^{2+}] = 5$ mM, $[H_2O_2] = 50$ mM, $pH = 3$ e $T = 25$ °C). (a) $[C_2mimCl]$, (b) $[C_4mimCl]$, (c) $[C_6mimCl]$ e (d) $[C_8mimCl]$.

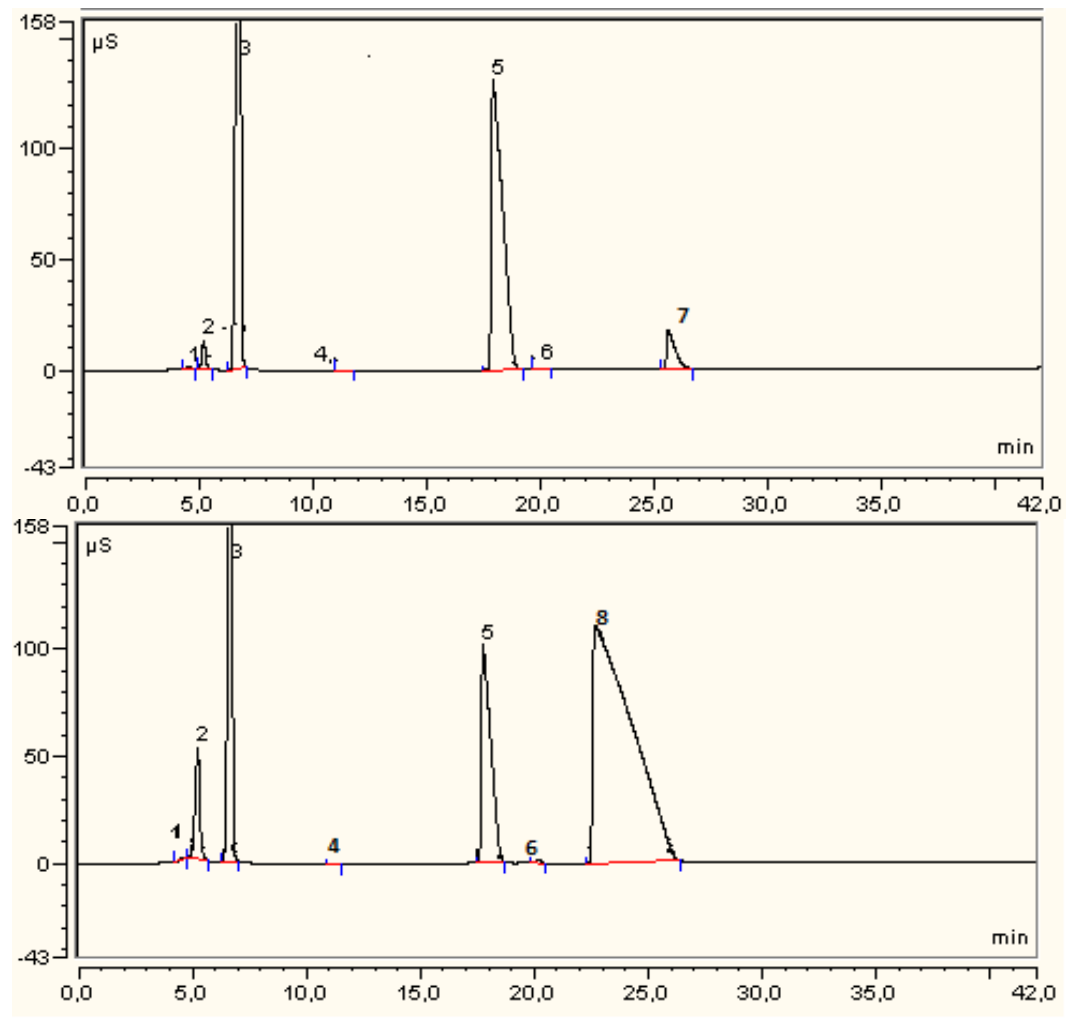


ANEXO II.2: Curvas de ajuste para cinética de primeira ordem da degradação do $[C_2mimCl]$ em um sistema $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$ (6 W) (condições experimentais: $[LI] = 25$ mM, $[Fe^{2+}] = 5$ mM, $[H_2O_2]=50$ mM, $pH=3$ e $T= 25$ °C). (a) $[C_2mimCl]$, (b) $[C_4mimCl]$, (c) $[C_6mimCl]$ e (d) $[C_8mimCl]$.



ANEXO II.3: Curvas de ajuste para cinética de primeira ordem da degradação do $[C_2mim]Cl$ em um sistema $H_2O_2 / Fe^{2+} / solar$ (condições experimentais: $[LI] = 25 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 50 \text{ mM}$, $pH = 3$ e $T = 25 \text{ }^\circ C$). (a) $[C_2mimCl]$, (b) $[C_4mimCl]$, (c) $[C_6mimCl]$ e (d) $[C_8mimCl]$.

Anexo III



ANEXO III: Cromatogramas da degradação do $[C_2mim]Cl$ em um sistema $H_2O_2 / Fe^{2+} / solar$ (condições experimentais: $[LI] = 25 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 50 \text{ mM}$, $pH = 3$ e $T = 25 \text{ }^\circ C$). (a) Padrões (b) Amostra do $[C_2mim]Cl$ com 1 min da reação. 1. Acetato ($tr = 4,58 \text{ min}$), 2. Formiato ($tr = 5,22 \text{ min}$), 3. Cloreto, 4. Nitrato, 5. Sulfato, 6. Oxalato ($tr = 20,16 \text{ min}$), 7. Fumarato ($tr = 25,63 \text{ min}$) e 8. Catalase ($tr = 22,58 \text{ min}$).