

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Fernanda Caroline Drumm

**CATALISADORES HIERÁRQUICOS Fe₂O₃/ZSM-5: EFEITO DA
MESOPOROSIDADE DO SUPORTE NA ATIVIDADE DE
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO EM REAÇÃO FOTO-
FENTON**

Santa Maria, RS
2016

Fernanda Caroline Drumm

**CATALISADORES HIERÁRQUICOS Fe₂O₃/ZSM-5: EFEITO DA
MESOPOROSIDADE DO SUPORTE NA ATIVIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE FERRO EM REAÇÃO FOTO-FENTON**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn

Co-orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Santa Maria, RS
2016

Fernanda Caroline Drumm

**CATALISADORES HIERÁRQUICOS Fe₂O₃/ZSM-5: EFEITO DA
MESOPOROSIDADE DO SUPORTE NA ATIVIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE FERRO EM REAÇÃO FOTO-FENTON**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovada em 18 de agosto de 2016:

Sérgio Luiz Janh, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)
(Co-orientador)

Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)

Rodrigo Fernando Santos Salasar, Dr. (UNIFRA)

Santa Maria, RS
2016

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Deus pela vida, saúde e força, por ter me permitido chegar até aqui, sempre colocando pessoas tão especiais ao meu lado.

Ao meu querido orientador, Prof. Sérgio, por toda paciência que teve comigo nestes dois anos, pela dedicação e disponibilidade, por tudo que me ensinou e principalmente por fazer isso sempre com um sorriso no rosto. Pelo exemplo que me passa como profissional.

Aos meus pais Wanderlei e Rosimeri, e a minha irmã Vitória, pelo incentivo e apoio, por sempre acreditarem em mim, mais do que eu muitas vezes. Vocês são a razão da minha vida, e tudo que faço é pensando em vocês.

Ao meu amado Ademir, companheiro de todas as horas, sempre me ajudando e me socorrendo.

Ao colega Jivago, por toda ajuda e boa vontade em me auxiliar no desenvolvimento deste trabalho, assim como ao Prof. Edson pela disponibilidade.

A Márcia e ao Diniz pelo incentivo, acolhida e por toda ajuda, e principalmente pela benção de terem me permitido conviver com seus três anjinhos.

Aos meus familiares e aos do Ademir, principalmente ao Eloidir, Sandra e Liane, por toda ajuda nestes últimos anos.

Aos meus amigos Ana e Tiago, Jonas, Janaina, Ângela Maria e aos colegas de mestrado, principalmente a Fabiane, por dividirem todas as alegrias e tristezas.

Agradeço também a UFSM, aos professores do corpo docente, e aos técnicos do programa de Pós-Graduação de Engenharia Química.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para que esta etapa pudesse ser concluída.

“Faziam planos e nem sabiam que eram felizes. Olhos abertos, o longe é perto, o que vale é o sonho...”

(Mário Barará)

RESUMO

CATALISADORES HIERÁRQUICOS Fe₂O₃/ZSM-5: EFEITO DA MESOPOROSIDADE DO SUPORTE NA ATIVIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO EM REAÇÃO FOTO-FENTON

AUTORA: Fernanda Caroline Drumm
ORIENTADOR: Prof. Dr. Sérgio Luiz Janh
CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

O presente trabalho avaliou a síntese de catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5 hierárquicos e sua atividade catalítica na degradação do azo corante Amarelo Tartrazina em reação foto-Fenton. A quitina em pó foi aplicada como molde de mesoporos no gel da síntese da ZSM-5, sendo removida após sua cristalização por meio de tratamento térmico. A remoção da quitina gerou espaços vazios, resultando na formação de meso e macroporos na estrutura microporosa da ZSM-5. A deposição de nanopartículas de óxido de ferro sobre as zeólitas foi realizada utilizando a técnica de impregnação. Por meio das análises de DRX, observou-se que as zeólitas obtidas apresentaram estrutura típica MFI e que, conforme maior a quantidade de quitina adicionada na preparação do gel de síntese, menor a cristalinidade do material. Além disso, o aumento dos teores de quitina promoveu uma ampla faixa de distribuição de meso e macroporos nas zeólitas, resultando num aumento no tamanho médio de poros, assim como num maior volume, constatados, por meio de análise de adsorção/dessorção de N₂. Através das análises de micrografia dos catalisadores obtidos, se pode constatar melhor dispersão do óxido de ferro sobre a zeólita hierárquica, à qual foi atribuída a maior porosidade de sua superfície, resultando em maiores pontos de ancoragem para o óxido de ferro se depositar e, também, na formação de menores tamanhos de aglomerados sobre o suporte. Diferentemente do observado no suporte hierárquico, a dispersão do óxido de ferro ocorreu de forma menos homogênea na zeólita microporosa, resultando em um maior tamanho de aglomerados em sua superfície. Essas características na estrutura dos catalisadores tiveram forte influência na atividade catalítica de degradação do corante por processo foto-Fenton, onde os catalisadores hierárquicos apresentaram resultados bem superiores aos catalisadores com superfície microporosa, assim como para o óxido de ferro não suportado, sendo a remoção de 99%, 33%, 10% respectivamente. Essa melhoria na reação deve-se a maior quantidade de sítios ativos dispersos no catalisador hierárquico, disponíveis para decomposição do H₂O₂ e formação dos radicais hidroxila, aumentando, assim, a velocidade de degradação do corante. As condições ótimas para maior remoção do corante Amarelo Tartrazina, utilizado como poluente modelo neste trabalho foram determinadas por meio de metodologia de superfície de resposta, as quais foram de pH 2,7, quantidade de catalisador de 0,4 g/L e 2 vezes a quantidade estequiométrica de H₂O₂ necessário para a mineralização completa do corante, promovendo remoção de 99 % da cor da solução em 30 minutos de reação.

Palavras-chave: Catalisadores. Zeólita hierárquica. Óxido de ferro. Foto-Fenton. Quitina.

ABSTRACT

Fe₂O₃/ZSM-5 HIERARCHICAL CATALYSTS: EFFECT OF THE MESOPOROSITY SUPPORT IN THE ACTIVITY OF IRON OXIDE NANOPARTICLES IN PHOTO-FENTON REACTION

AUTHOR: Fernanda Caroline Drumm
ADVISOR: Prof. Dr. Sérgio Luiz Janh
CO- ADVISOR: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

This work evaluated the synthesis of hierarchical Fe₂O₃/ZSM -5 catalysts and their catalytic activity in the degradation of azo dye Yellow Tartrazine in photo-Fenton reaction. The chitin powder was applied as a mesopore template in the gel synthesis of ZSM -5, being removed after its crystallization by heat treatment. Removal of chitin generated voids, resulting in the formation of meso and macropores in the microporous structure of ZSM -5. The deposition of iron oxide nanoparticles on the zeolite was performed using the impregnation technique. Through the XRD analysis, it was observed that zeolites obtained showed typical MFI structure and, as higher the amount of chitin added in preparation of the synthesis gel, the lower the crystallinity of the material. Furthermore, the increase in chitin contents promoted a wide distribution range of meso and macropores in the zeolite, resulting in an increase in average pore size, as well as a larger volume, found, through analysis of N₂ adsorption / desorption. Through the micrograph analysis of the obtained catalysts, it can be seen better dispersion of iron oxide on the hierarchical zeolite, which was attributed to higher porosity of the surface, resulting in higher anchor points for the iron oxide be deposited, and also in the formation of smaller sizes of clusters on the support. Unlike what was observed in the hierarchical support, the dispersion of iron oxide was less homogeneous in the microporous zeolite, resulting in a larger size of agglomerates on its surface. These characteristics in the structure of the catalysts had a strong influence on the catalytic activity of dye degradation by photo-Fenton process, where the hierarchical catalysts showed far superior results to catalysts with microporous surface as well as iron oxide unsupported, with the removal 99 %, 33 %, 10 % respectively. This enhancement in the reaction is due to the increased amount of active sites dispersed in the hierarchical catalyst available for decomposition of H₂O₂ and for formation of hydroxyl radicals, increasing the degradation rate of the dye. The optimum conditions for further removal of Yellow Tartrazine dye, used as a pollutant model in this work were determined by response surface methodology, which were pH 2.7, amount of catalyst of 0.4 g / L and 2 times the stoichiometric amount of H₂O₂ needed to complete mineralization of the colorant, promoting the removal of 99% of color of solution by 30 minutes of reaction.

Keywords: Catalysts. Hierarchical zeolites. Iron oxide. Photo-Fenton. Chitin.

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1- Exemplos de processos oxidativos avançados.....	16
Figura 2-Representação estrutural da zeólita ZSM-5	22
Figura 3-Representação dos diferentes tamanhos de poros.....	24
Figura 4- Obtenção de mesoporosidade com o uso de moldes sólidos	26

ARTIGO I

Figura 1- (a) DRX das amostras (a) das zeólitas convencional (Z0.0) e hierárquica (Z0.6) e destas impregnadas com óxido de ferro (Z0.0Fe) e (Z0.6Fe) e (b) Óxido de ferro puro, não suportado.	35
Figura 2- Micrografia dos catalisadores (a) Z0.0Fe e (b) Z0.6Fe	36
Figura 3- (a) Microscopia da amostra Z0.0Fe e (b) distribuição do Ferro sobre a superfície da amostra	36
Figura 4- (a) Microscopia da amostra Z0.6Fe e (b) distribuição do Ferro sobre a superfície da amostra Z0.6Fe	36
Figura 5- Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ :(a) das zeólitas convencional (Z0.0) e mesoporosa (Z0.6) e catalisadores Fe ₂ O ₃ /ZSM-5 (Z0.0Fe e Z0.6Fe) e (b) do óxido de ferro puro, não suportado.....	37
Figura 6- Distribuição do tamanho de poros determinado pelo método BJH (a) Amostras Z0.0 e Z0.0Fe e (b) Amostras Z0.6 e Z0.6Fe. Detalhe em (a) Óxido de ferro puro, não suportado	40
Figura 7 - Gráfico de Pareto das variáveis independentes e suas interações.....	42
Figura 8- Correlação entre os valores preditos pelo modelo versus os observados experimentalmente	43
Figura 9- Gráfico de contorno e superfície de resposta, obtidos a partir dos dados experimentais. (a) influência da massa de catalisador e pH, (b) influência da razão molar H ₂ O ₂ /ΣMineralizáveis e pH, (c) influência da razão molar H ₂ O ₂ /ΣMineralizáveis e massa de catalisador.....	44
Figura 10- Influência do pH na lixiviação do ferro presente nos catalisadores. Tempo de reação 30 minutos.	46
Figura 11 - Ensaios de validação do ponto ótimo.	47
Figura 12- Eficiência de mineralização do COT utilizando com catalisador Z0.6Fe	49

ARTIGO II

Figura 1- Estrutura molecular do corante Amarelo Tartrazina	59
Figura 2- DRX das zeólitas ZSM-5 sintetizadas com diferentes teores de quitina	61
Figura 3- DRX das ZSM-5 com diferentes teores de quitina, impregnadas com 10% de Fe ₂ O ₃	62
Figura 4- Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das zeólitas com diferentes teores de quitina	63
Figura 5- Distribuição do tamanho de poros das ZSM-5 com diferentes teores de quitina	64
Figura 6 - Influência das diferentes razões de C/SiO ₂ no volume de poros da ZSM-5	65
Figura 7 - Influência da razão C/SiO ₂ no tamanho médio de poros, determinado pelo método BJH, das zeólitas ZSM-5 e dos catalisadores Fe ₂ O ₃ /ZSM-5.....	66
Figura 8 - Concentração do corante em função do tempo na avaliação de diferentes catalisadores Fe ₂ O ₃ /ZSM-5 em reação foto- Fenton. Condições de reação H ₂ O ₂ /Σ oxidáveis= 2, massa de catalisador= 0,4 g/L, pH=2,7. Temperatura ambiente	68
Figura 9 - Influência do diâmetro médio de poros na constante de velocidade K1, de catalisadores Fe ₂ O ₃ /ZSM-5 em sistema foto- Fenton. Condições de reação H ₂ O ₂ /Σ oxidáveis= 2, massa de catalisador= 0,4 g/L, pH=2,7. Temperatura ambiente.	68
Figura10- Comparação da eficiência de descoloração nos ensaios Fenton, foto-Fenton e branco. Condições de reação H ₂ O ₂ /Σ oxidáveis= 2, massa de catalisador= 0,4 g/L, pH= 2,7. Temperatura ambiente	70
Figura11 - Eficiência na descoloração após três ensaios consecutivos do catalisador Z0.6Fe	71

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 - Principais características do corante Amarelo Tartrazina	13
Tabela 2 - Catalisadores heterogêneos à base de zeólitas ZSM-5 em reações Fenton e foto- Fenton.	23

ARTIGO I

Tabela 1 - Níveis codificados e reais das variáveis independentes.....	33
Tabela 2 - Análise textual das zeólitas, dos catalisadores $Fe_2O_3/ZSM-5$ e óxido de ferro puro.....	38
Tabela 3- Delineamento composto central rotacional com resultados experimentais para o tempo de 30 minutos.....	41
Tabela 4 - Análise da variância- ANOVA.....	42

ARTIGO II

Tabela 1 - Dados de cristalinidade relativa e razão SiO_2/Al_2O_3 nas amostras de ZSM-5.....	61
Tabela 2- Propriedades texturais das amostras a partir das medidas de adsorção/ dessorção de N_2	66

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVOS	11
1.1.1 Objetivo Geral.....	11
1.1.2 Objetivos Específicos.....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 CORANTES ALIMENTARES ARTIFICIAIS	12
2.1.1 Amarelo Tartrazina	13
2.2 TRATAMENTOS DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES	13
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	14
2.3.1 Processos Fenton e foto-Fenton	16
2.3.2 Processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos	19
2.4 EMPREGO DAS ZEÓLITAS EM CATALISADORES HETEROGÊNEOS	21
2.4.1 Zeólitas Hierárquicas.....	24
2.4.3 Preparo de catalisadores suportados em zeólitas.....	26
3 ARTIGO I: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO DE AZO CORANTE EM SISTEMA FOTO-FENTON EMPREGANDO CATALISADOR Fe₂O₃/ZSM-5 HIERÁRQUICO	28
3.1 INTRODUÇÃO	29
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.2.1 Preparação dos catalisadores.....	30
3.2.2 Impregnação da fase ativa nos suportes	31
3.2.3 Caracterização.....	32
3.2.4 Delineamento experimental.....	32
3.2.5 Ensaio em sistema foto-Fenton.....	33
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
3.3.1 Caracterização dos catalisadores.....	34
3.3.2 Delineamento experimental e análise estatística	40
3.3.3 Superfície de resposta 3D e gráficos de contorno 2D	43
3.3.3 Validação do modelo e confirmação experimental	47
3.3.4 Ensaio de mineralização.....	48
3.4 CONCLUSÃO	49
REFERÊNCIAS	50
4 ARTIGO II: AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES HIERÁRQUICOS Fe₂O₃/ZSM-5 NA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA EM REAÇÃO FOTO-FENTON	55
4.1 INTRODUÇÃO	56
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.2.1 Síntese das zeólitas ZSM-5 mesoporosas.....	57
4.2.2 Impregnação de Fe ₂ O ₃ nas zeólitas.....	58
4.2.3 Caracterização das amostras.....	58
4.2.4 Avaliação catalítica	59
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.3.1 Caracterização das amostras sintetizadas.....	60
4.3.2 Avaliação catalítica	67
4.3.3 Reutilização do catalisador e lixiviação do ferro	70
4.4 CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS	72
5 DISCUSSÃO	76
6 CONCLUSÃO GERAL	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

1 INTRODUÇÃO

A minimização de compostos recalcitrantes, que causam poluição da água, é atualmente uma das áreas que tem recebido grande atenção da comunidade científica, em função da crescente necessidade de reciclagem da água utilizada para abastecimento de cidades ou abastecimento do setor industrial. As indústrias são responsáveis por gerar quantidades elevadas de águas residuárias, as quais apresentam, muitas vezes, compostos recalcitrantes, causando graves problemas ambientais. As indústrias têxteis e de alimentos são conhecidas por utilizarem diversos corantes e pigmentos para colorir seus produtos, porém, sabe-se que ao longo do processamento industrial uma parcela destes insumos acaba sendo descartada em seus efluentes. Assim, o tratamento dos efluentes gerados é de suma importância devido à toxicidade que podem apresentar ao ambiente, principalmente para o bioma aquático.

Os métodos de tratamento de águas residuais tradicionais como a biodegradação, assim como os processos físico-químicos, são capazes de tratar vários tipos de efluentes. No entanto, esses métodos, muitas vezes, não são efetivos em efluentes contendo corantes. Para tratar de forma eficaz esse tipo de efluente, o tratamento deve promover a degradação, bem como sua mineralização completa ou parcial. Dentro deste contexto, o uso dos processos oxidativos avançados (POAs) representam uma boa alternativa de tratamento para o tipo de efluente em questão (POURAN et al., 2015).

Entre os POAs, os processos Fenton e foto-Fenton têm se destacado em termos de alta eficiência, simplicidade e estabilidade no tratamento de uma vasta gama de poluentes orgânicos. O uso de catalisadores heterogêneos aplicados em reações Fenton e foto-Fenton vêm crescendo e sendo reconhecido nos últimos tempos devido às vantagens que o processo apresenta em relação ao processo homogêneo, principalmente no que diz respeito à fácil recuperação e reutilização dos catalisadores. Devido a essas vantagens, diferentes formas de fixar íons de ferro e seus óxidos, em matrizes sólidas porosas (suportes), como por exemplo, as zeólitas, carvão ativado e argilas pilarizadas, vêm sendo estudadas (QUEIRÓS et al., 2015).

A zeólita ZSM-5 tem atraído atenção como suporte devido à sua estrutura porosa, boa estabilidade química e hidrotérmica, área superficial elevada, assim como elevada capacidade de adsorção. No entanto, em alguns estudos, verifica-se que a presença única de microporos em sua estrutura pode limitar o seu desempenho, principalmente em reações que façam uso de moléculas volumosas. A presença de um sistema de mesoporos adicional na estrutura das zeólitas pode vir a contribuir com o aumento da adsorção/difusão do H_2O_2 e das moléculas de corante, que possuem grande diâmetro molecular e, também, proporcionar uma melhor

dispersão do ferro em sua estrutura, levando a uma melhoria na atividade catalítica em reações Fenton heterogêneas.

Entre as formas de se obter zeólitas com mesoporosidade, a utilização de moldes sólidos apresenta-se como um método simples e de baixo custo. Envolve o uso de materiais sólidos com uma estrutura rígida, normalmente à base de carbono, que servem como molde durante o processo de cristalização das zeólitas, sendo, posteriormente, decompostas por tratamento térmico para gerar a porosidade adicional nesses materiais.

Nesse sentido, o presente estudo tem como objetivo avaliar a influência da mesoporosidade de zeólitas ZSM-5, empregadas como suporte, na dispersão de partículas de óxido de ferro nanoparticulado, visando à produção de catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, avaliados cataliticamente na decomposição do corante Amarelo Tartrazina em sistema foto-Fenton.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência da zeólita ZSM-5 hierárquica como suporte de nanopartículas de óxido de ferro e seu emprego como catalisador em reação foto-Fenton.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar zeólitas ZSM-5 hierárquicas empregando quitina, em diferentes teores, como agente de mesoporosidade;
- Produzir catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ por meio da impregnação de nano partículas de óxido de ferro sobre zeólitas ZSM-5 hierárquicas;
- Realizar a caracterização físico-química do suporte e catalisadores;
- Avaliar os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ na decomposição do corante Amarelo Tartrazina em reação foto-Fenton;
- Avaliar a estabilidade dos catalisadores quanto ao reuso e lixiviação de ferro.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORANTES ALIMENTARES ARTIFICIAIS

Corantes e pigmentos são comumente utilizados por indústrias com a finalidade de colorir seus produtos, visando melhorias em relação à aparência. É importante salientar, que em nível mundial, é a indústria têxtil a que mais se destaca na utilização de corantes, já no ramo alimentício, a indústria de bebidas é a que apresenta o maior consumo de corantes, seguida pelas indústrias que produzem balas, doces e sobremesas em pó, como as gelatinas (BENINCÁ, 2012).

Nas indústrias de alimentos os corantes artificiais são aditivos alimentares e têm sido foco de muitas críticas, já que o seu emprego em alguns produtos se justifica apenas por questões de hábitos alimentares. Muitos alimentos industrializados não apresentam cor original e em outros, a cor é alterada ou perdida durante o processamento (GODOY; PRADO, 2004; VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2006). Com isso, o uso de corantes para suplementar ou realçar a coloração perdida ocorre principalmente para aumentar a aceitabilidade do produto. Entre os corantes mais utilizados nas indústrias alimentícias, destaca-se o uso dos corantes azoicos, os quais constituem em torno de 65% do mercado de corante comercial (YAMJALA et al., 2016). Os corantes azos compreendem uma classe de corantes sintéticos que apresentam uma vasta variedade de cores. Além de serem constituídas por compostos aromáticos, caracterizam-se por apresentarem uma ou mais ligações azo $-N=N-$ (VARGAS et al., 2012), estes compostos têm grande importância na indústria de corantes artificiais, devido à coloração intensa, estabilidade, solubilidade e baixo custo (MARMITT et al., 2010). O uso desses corantes como aditivos alimentares é proibido em alguns países devido às suas ações mutagênicas e/ou carcinogênicas enquanto em outros, são usados indiscriminadamente.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) permite a utilização de corantes artificiais em produtos alimentícios, desde que sejam considerados os limites máximos de utilização, isso se justifica pela possibilidade de haver presença de toxicidade após a utilização desses produtos. No Brasil, a ANVISA permite o uso de onze corantes artificiais em produtos alimentícios, sendo que destes seis são corantes azos: amarelo tartrazina (CI 19140), amarelo crepúsculo (CI 15985), amaranto (CI 16185), ponceau 4R (CI 73015), vermelho 40 (CI 16035), azorrubina (CI 14720).

A complexidade estrutural dos corantes azos e também a alta solubilidade dificulta o tratamento de efluentes contendo este composto devido à estabilidade química que apresentam, por isso são denominados de recalcitrantes, sendo foco de muitos estudos.

2.1.1 Amarelo Tartrazina

O corante amarelo tartrazina é comumente empregado na indústria alimentícia principalmente no segmento de balas, refrigerantes, sucos artificiais em pó entre outros. É um corante tipo azo e apresenta grupos sulfônicos em sua estrutura molecular, os quais conferem caráter ácido ao composto (PAROLIN, 2011).

Dentre os azos corantes, o Amarelo Tartrazina apresenta-se como foco de estudo para toxicologistas e alergistas, pois pode causar alergia, asma e urticárias. Entretanto, é um dos corantes mais empregados em alimentos, sendo permitido em muitos países (GUPTA et al., 2011). A Tabela 1 mostra as principais características do produto.

Tabela 1 - Principais características do corante Amarelo Tartrazina

AMARELO TARTRAZINA	
Número Color Index	19140
Sinônimos	Acid Yellow 23; FD&C YELLOW 5
Formula molecular	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$
Estrutura química	
Massa molar (g/mol)	534,36
λ_{Max}	427

Fonte: Adaptado de (PAROLIN, 2011, p.35)

2.2 TRATAMENTOS DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES

Vários métodos têm sido desenvolvidos e utilizados na remoção de corantes de águas residuárias a fim de reduzir seus impactos sobre o meio ambiente. Em geral, o tratamento de efluentes contendo corantes não é um método fácil, principalmente devido a sua origem

sintética, os quais possuem estruturas orgânicas recalcitrantes, geralmente estáveis à luz e ao calor, assim como de difícil biodegradação (SUN; YANG, 2003; NIDHEESH et al., 2013).

Os métodos de tratamento de águas residuárias convencionais são caracterizados por algumas restrições de uso. Os métodos biológicos de digestão aeróbia e anaeróbia são os mais utilizados para o tratamento de efluentes industriais, principalmente em função do baixo custo de operação e da facilidade de tratar grandes volumes (CRINI, 2006). No entanto, o uso de processos biológicos no tratamento de efluentes contendo corantes sintéticos são frequentemente ineficazes na sua remoção, devido principalmente, à baixa biodegradabilidade apresentada por estes compostos e a toxicidade de alguns corantes aos organismos utilizados no processo, não sendo possível sua aplicação (MOHAN et al., 2007).

Diferentes métodos físicos também são amplamente utilizados, tais como uso de membrana de filtração (ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa) e técnicas de adsorção. A adsorção é um dos métodos mais populares na remoção de corantes, produzindo, muitas vezes, efluentes tratados de alta qualidade (CRINI, 2006). O uso de membranas também promove a remoção dos corantes em efluentes, porém, apresentam alto custo, constante entupimento e necessidade de um pré-tratamento para aumentar o tempo de vida das membranas (VERMA et al., 2012). De maneira geral, esses métodos se caracterizam por apenas transferirem o poluente da fase líquida para uma sólida, não promovendo a sua degradação (ALEKSIĆ et al., 2010).

Além dos métodos baseados em transferência de fase e oxidação biológica, existem os métodos de oxidação química, como os processos oxidativos avançados (POAs), os quais representam uma alternativa quando as tecnologias de tratamento convencionais não são suficientemente eficazes na remoção de poluentes orgânicos em efluentes com alta estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade (BOKARE; CHOI, 2014). Os POAs são considerados métodos destrutivos devido à geração de radicais hidroxila, altamente oxidantes em quantidades suficientes para oxidar a maioria dos compostos orgânicos presentes nos efluentes, (GOGATE; PANDIT, 2004) assim, são capazes de descolorir e reduzir os poluentes recalcitrantes em efluentes líquidos.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os POAs têm sido amplamente definidos como um método de tratamento baseado na geração de espécies altamente reativas, tais como os radicais hidroxilas (HO^{\bullet}), os quais

promovem o ataque ao poluente alvo (KLAVARIOTI et al., 2009; NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012). Vêm sendo aplicados na degradação e na mineralização de vários poluentes orgânicos, tais como compostos fenólicos (SUZUKI et al., 2015), produtos farmacêuticos (VALCÁRCEL et al., 2012), agroquímicos (FARRE et al., 2008), lixiviado de aterro sanitário (ROCHA et al., 2011), assim como efluentes contendo corantes (LUCAS; PERES, 2006; MARTINS et al., 2011).

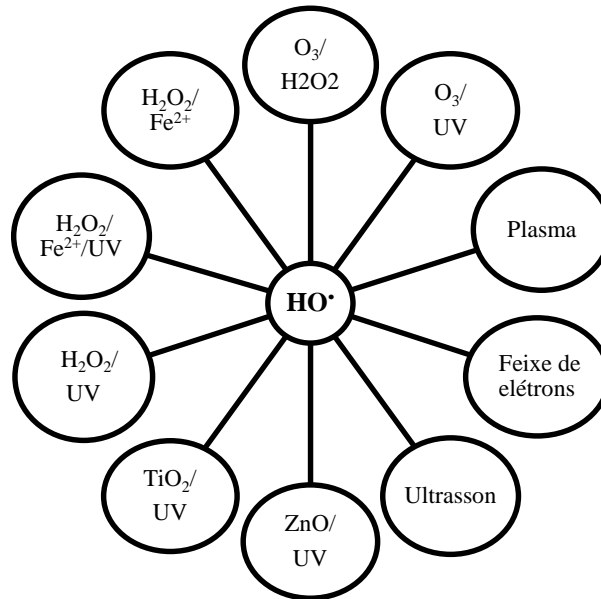
Os radicais hidroxila gerados nos POAs são extremamente instáveis e reativos por causa de seu alto potencial de oxidação (2,8 V), maior do que o dos outros oxidantes comumente utilizados (cloro, hipoclorito, ozônio), sendo que apenas o flúor (3,03V) apresenta maior capacidade de oxidação (PERA-TITUS et al., 2004; MARCELINO et al., 2013). Uma vez que as reações entre os radicais hidroxila e as espécies orgânicas são extremamente rápidas e não específicas, tais reações são quase sempre controladas pela transferência de massa do radical hidroxila para as espécies orgânicas e pela produção desses radicais (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010).

Quando efluentes são submetidos ao tratamento baseado em algum POA, o resultado é a mineralização completa ou parcial dos poluentes em água, CO_2 e compostos inorgânicos (PIGNATELLO et al., 2006). Além disso, a decomposição parcial de poluentes orgânicos pode levar a intermediários biodegradáveis. Por essa razão, os POAs combinados com outras formas de tratamento, tais como os processos biológicos, podem ser eficientes e economicamente viáveis (FARRE et al., 2008; ELSELLAMI et al., 2009).

Entre as principais vantagens dos POAs, destacam-se: o seu forte poder oxidante, a mineralização total ou parcial dos poluentes, versatilidade, eficiência, decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente e condições operacionais de temperatura e pressão ambiente (ARAÚJO et al., 2016).

A versatilidade dos POAs está no fato dos radicais HO^{\bullet} poderem ser gerados a partir de diferentes caminhos (Figura 1). Por meio da utilização de agentes oxidantes como o ozônio (O_3), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), além de radiação (UV), assim como destes combinados (AMORIN et al., 2009). Também podem ser gerados pela utilização de íons ferrosos com peróxido de hidrogênio no chamado reagente de Fenton ou foto-Fenton, na presença de luz, assim como, com o uso de semicondutores como dióxido de titânio e o óxido de zinco na chamada fotocatalise. Além disso, os radicais hidroxila podem ser gerados pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixes de elétrons, ultrassom e plasma (MARCELINO et al., 2013)

Figura 1-Exemplos de processos oxidativos avançados



Fonte: Adaptado de (MARCELINO et al., 2013)

2.3.1 Processos Fenton e foto-Fenton

Dentre os POAs mais estudados destaca-se o reagente Fenton, o qual é muito utilizado devido a sua facilidade de operação, uso de reagentes de baixa toxicidade e alto desempenho de oxidação (CHAKINALA et al., 2008; CHU et al., 2012). O uso do ferro como catalisador no processo é muito vantajoso, o ferro é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, as espécies Fe²⁺ e Fe³⁺ possuem alta reatividade, além disso, possui um baixo custo comercial e ampla oferta (BOKARE; CHOI, 2014).

O reagente Fenton foi discutido pela primeira vez em 1894, por H. J.H. Fenton, o qual observou as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio e íons Fe²⁺ sobre o ácido tartárico (FENTON, 1894), porém a potencialidade desse reagente na oxidação de compostos orgânicos tóxicos só foi aplicada no final dos anos de 1960 (NEYENS; BAEYENS, 2003; OANCEA; MELTZER, 2013).

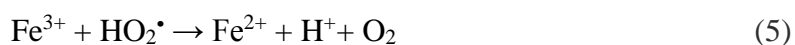
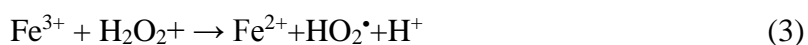
O mecanismo do reagente Fenton clássico, tradicionalmente aceito, envolve uma sequência complexa de reações em solução aquosa descritas na literatura (NEYENS; BAEYENS, 2003; PIGNATELLO et al., 2006; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014), as quais são apresentadas a seguir.

Na reação Fenton clássica, o íon ferroso (Fe^{2+}) inicia e catalisa a decomposição de H_2O_2 , em meio ácido, resultando na geração do radical hidroxila (Equação 1). Na ausência de um substrato orgânico, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe^{2+} (Equação 2).



Quando o ferro está presente em baixas concentrações, a regeneração do íon ferroso a partir do íon férrico é a etapa limitante da velocidade no ciclo catalítico do ferro. Os íons férricos (Fe^{3+}) formados nas equações acima, também conseguem decompor cataliticamente o peróxido de hidrogênio, regenerando o íon ferroso (Fe^{2+}) e gerando o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet). A decomposição do peróxido de hidrogênio iniciada pelo Fe^{3+} também pode ser utilizada na reação Fenton, esse processo é denominado por autores como reação *Fenton-like* ou tipo Fenton, sendo mais lenta do que a reação que utiliza o Fe^{2+} (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

As Equações (3-5) mostram a regeneração do íon ferroso a partir do íon férrico que reage com peróxido de hidrogênio ou ainda com o próprio radical hidroperoxila já formado.



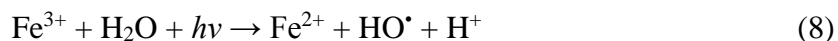
O peróxido de hidrogênio, além de iniciar a reação (Equação 1), pode também atuar como um “sequestrador” de radicais HO^\bullet formando o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet), conforme equação 6. O radical hidroperoxila apresenta um menor potencial de redução, (1,42 V), que o radical hidroxila, assim a formação deste pode prejudicar a degradação dos poluentes orgânicos, fazendo com que a reação ocorra de forma mais lenta (NOGUEIRA et al., 2007).



Os radicais HO• formados no reagente Fenton podem oxidar os compostos orgânicos (RH) e causar a sua decomposição química formando radicais R•, os quais são altamente reativos e podem também ser oxidados (Equação 7).



Embora a reação de Fenton seja eficiente, possui limitações como o excesso de produção de Fe³⁺ na ausência de luz, o que torna o processo mais lento (NOGUEIRA, 2007). Uma maneira de melhorar a eficiência do processo Fenton e reduzir a formação de complexos férricos é o emprego de radiação UV. Na reação conhecida como foto-Fenton, a luz UV ou a solar, reduz continuamente o Fe³⁺ a Fe²⁺, o que aumenta a decomposição do H₂O₂ e a produção de radicais HO• (Equação 8), favorecendo, assim, o processo de oxidação (ARAÚJO, 2008).



Alguns autores comparam a eficiência do processo Fenton com o foto-Fenton na remoção de corantes. Martins et al., (2011) analisaram a influência da radiação UV na remoção do corante Preto Biozol, de acordo com os autores, a maior remoção de cor obtida com o processo Fenton foi de 86,2%, em 120 minutos de reação, sendo que na mesma condição, o processo foto-Fenton, em apenas 20 minutos de reação, removeu 84,38% de cor. Neamtu et al., (2003) descrevem que na presença de luz, a remoção da cor foi até 3,9 vezes mais rápida do que as experiências realizadas no escuro, onde em 15 minutos utilizando o processo foto-Fenton, a descoloração foi maior do que 98% para ambos corante estudados, sendo estes o amarelo reativo (RY 84) e o vermelho reativo (RY 120).

Entre os principais fatores que influenciam na reação Fenton e foto-Fenton, o pH e as concentrações de ferro e do peróxido de hidrogênio são as mais significativas. Nesse contexto, a otimização da reação é muito importante para que se obtenham os melhores resultados no tratamento (POURAN et al., 2015).

O pH ótimo na reação Fenton geralmente é encontrado próximo a 3, independentemente do substrato alvo, valores superiores promovem a precipitação do ferro em hidróxido, uma rápida decomposição de H₂O₂ em água e oxigênio, assim como o potencial oxidativo dos radicais hidroxila diminui com o aumento do pH. Já valores de pH inferior a 2,5 limitam a reação, pois a alta concentração de íons H⁺ pode promover a protonação do H₂O₂, gerando o

íon oxônio (H_3O_2^+), o qual possui uma reatividade bem inferior (NIDHEES; GANDHIMATHI, 2012; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

A quantidade ideal de peróxido de hidrogênio e de ferro tem efeito direto sobre a degradação e custo operacional. A concentração de peróxido é importante, pois determinará a degradação do poluente por meio da geração do radical hidroxila e da quantidade de ferro na cinética da reação. A equação estequiométrica, de oxidação do poluente orgânico com H_2O_2 deve ser escrita, e a relação molar ótima da dosagem do H_2O_2 para a concentração do composto orgânico determinada. No entanto, a quantidade utilizada, geralmente, é superior ao valor estequiométrico, devido a reações paralelas que consomem o H_2O_2 (POURAN et al., 2015). A reação tende a melhorar com o aumento das quantidades de peróxido no meio reacional, atingindo um valor máximo, porém acima deste valor, a quantidade elevada de peróxido começa a prejudicar a reação devido a este reagir aos radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Apesar da boa eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton em condições ótimas de operação, algumas limitações são associadas ao emprego deste. As reações Fenton catalisadas homogeneamente precisam de até 50-80 ppm de íons de ferro em solução, o que é bem acima do permitido pela União Europeia, que permite apenas 2 ppm de íons de ferro em efluentes tratados a ser despejados no meio ambiente (RAMIREZ et al., 2007), estando também acima do permitido pela legislação Brasileira, na qual a concentração máxima é de 15 ppm em seus efluentes lançados (CONAMA, 2011). Desta forma, ao final do processo de tratamento, é necessária a neutralização do pH para precipitação do ferro, podendo, assim, lançar o efluente tratado em um corpo d'água receptor (NOGUEIRA et al., 2007). A reação ocorre numa estreita faixa de pH, a remoção do lodo formado pelo uso de sais de ferro como catalisador homogêneo é custoso e requer grandes quantidades de produtos químicos e de mão de obra, (MUTHUVEL; SWAMINATHAN, 2007; HASSAN; HAMEED, 2011), além disso, a reutilização do catalisador, na maioria dos casos, se torna impraticável (POURAN et al., 2015).

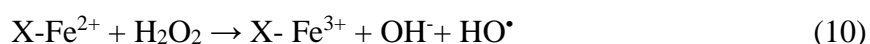
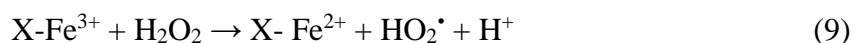
2.3.2 Processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos

De maneira a ultrapassar algumas das desvantagens encontradas no processo homogêneo, o uso de catalisadores em fase sólida vem sendo bastante pesquisado. A reação Fenton heterogênea consiste na utilização de peróxido de hidrogênio em conjunto com um catalisador sólido contendo ferro. A fonte de ferro usado como catalisador pode ser uma

superfície sólida incluindo óxidos minerais, ou ainda a incorporação de íons de ferro ou dos óxidos de ferro em suportes porosos (RAMIREZ et al., 2007). O emprego de suportes geralmente contribui no aumento da eficiência do processo Fenton heterogêneo (NIDHEESH, 2015).

Entre as vantagens de se utilizar catalisadores heterogêneos tem-se que estes podem ser facilmente separados da fase líquida, além disso, devido à lixiviação limitada do Fe^{3+} nos catalisadores heterogêneos, evitam a formação de lodos com hidróxido férrico, podem ser reutilizados e manter-se ativos em reações sucessivas (NAVALON, et al., 2010; HASSAN; HAMEED, 2011, BOKARE; CHOI, 2014)

A diferença básica entre os processos homogêneos e os heterogêneos envolve as diferentes posições em que as reações catalíticas ocorrem. No sistema homogêneo, o processo de catálise ocorre em toda a fase líquida, não havendo limitação de transferência de massa (POURAN et al., 2015), enquanto que no sistema heterogêneo, o processo de catálise ocorre na superfície do catalisador, conforme equações (9-10), onde o X representa a superfície de catalisador (QUEIRÓS et al., 2015). Tem sido sugerido que o mecanismo Fenton heterogêneo pode ser descrito como a adsorção das moléculas de H_2O_2 nos locais ativos Fe (III) na superfície do catalisador, formando o "reagente de Fenton" que, por sua vez, degradará o corante, ou ainda, a adsorção das moléculas orgânicas sobre a superfície, antes de sua degradação (SOON; HAMEED, 2011).



Dessa forma, as características da superfície e da estrutura de poros do catalisador sólido são extremamente importantes, pois afetarão fortemente sua taxa cinética, eficiência e a estabilidade do ferro (SOON; HAMEED, 2011).

Considerando a vasta gama de substratos que podem ser selecionados como catalisadores heterogêneos, é conveniente saber quais parâmetros são importantes. Entre alguns parâmetros considerados importantes na escolha dos catalisadores Fenton heterogêneos, se destacam a sua atividade catalítica, a estabilidade do material, a ausência de lixiviação de espécies de metal do estado sólido para a fase líquida, a capacidade de adsorção, e sua atuação em pH próximo do neutro (GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2010; NAVALON et al., 2010).

Desta forma, vários catalisadores heterogêneos contendo ferro vêm sendo estudados, sendo muito empregado o uso de catalisadores suportados. Entre os principais materiais utilizados como suporte em reações Fenton e foto-Fenton destacam-se o uso das zeólitas (KUSIC et al., 2006; TEKBAS et al., 2008), argilas (AZMI, et al., 2014), filmes de polímero (SUAREZ et al., 2016), carvão ativado (RAMIREZ et al., 2007) e sílicas (SOON; HAMEED, 2013).

2.4 EMPREGO DAS ZEÓLITAS EM CATALISADORES HETEROGÊNEOS

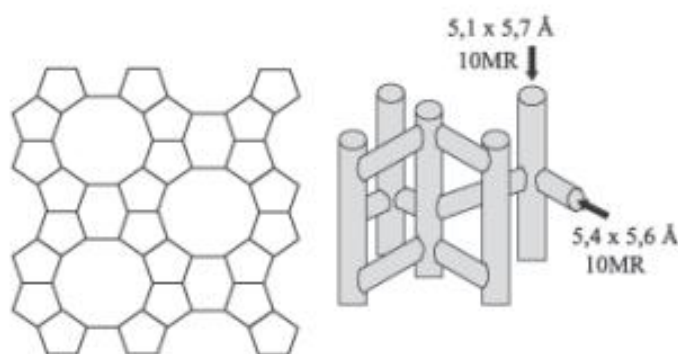
As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, microporosos e hidratados formados por uma rede tridimensional de tetraedros de silício (SiO_4) e alumínio (AlO_4). Esses tetraedros podem se combinar de diversas formas, dando origem a diversos tipos de estruturas cristalinas (ZANG; OSTRAT, 2016).

Devido a suas características estruturais, as zeólitas são úteis em diversas aplicações industriais. Essa ampla aplicação está relacionada às propriedades físicas e químicas desses materiais, as quais podem ser controladas durante a sua preparação. Entre as principais propriedades das zeólitas, as quais as tornam muito úteis, principalmente, na catálise, destacam-se: a elevada área superficial específica, dimensões moleculares dos poros, canais e cavidades que lhes conferem diferentes tipos de seletividade, propriedades de adsorção que variam num amplo espectro, desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas, facilidade na separação de reagentes e produtos, propriedades ácidas e básicas, boa estabilidade, entre outros (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; GRECCO et al., 2013).

A zeólita ZSM-5 é um dos membros mais importantes da família de zeólitas chamada pentasil, que possui alta quantidade de silício e, portanto, alta estabilidade térmica, as quais vêm sendo muito empregadas na indústria como catalisadores e suportes catalíticos (BRITTO; RANGEL, 2008). Sua denominação se dá pelas iniciais de sua inventora, a empresa *Mobil Oil Corporation*, sendo ZSM a abreviação para *Zeolite Socony Mobil* e 5 a abertura dos poros da zeólita em angström.

O sistema poroso das zeólitas ZSM-5 é constituído por dois tipos de canais, que estão conectados entre si (Figura 2). Os canais retilíneos formados por anéis de 10 tetraedros, paralelos à direção [010] e a canais sinuosos também formados por anéis com 10 tetraedros, que ligam os canais retilíneos, paralelos à posição [100] (SCHENK et al., 2005; MIGNONI, et al., 2007).

Figura 2-Representação estrutural da zeólita ZSM-5



Fonte: (MIGNONI et al., 2007)

Diversos metais tais como ferro e cobre podem ser incorporados na sua estrutura ou ainda impregnados na mesma, permitindo a obtenção de materiais com propriedades pré-estabelecidas (BRITTO; RANGEL, 2008). Quando catalisadores como o Fe_2O_3 são combinados com as zeólitas, as suas propriedades também combinam o que cria um efeito sinérgico, aumentando a velocidade da reação (AZIZ et al., 2016).

As boas características estruturais das ZSM-5 fazem destas, atraentes materiais para serem utilizados como suporte em reações Fenton heterogênea. A adição de zeólitas nos POAs pode trazer melhorias na sua eficiência devido à combinação de processos físicos, como a adsorção, juntamente com a oxidação química. A proximidade do corante nos sítios ativos do catalisador, onde os radicais são gerados, afetará de forma positiva a reação, pois os radicais OH possuem tempo de vida muito curto, cerca de alguns nano-segundos e, para serem efetivos, devem reagir imediatamente após a sua geração (SHAMS-GHAHFAROKHI; NEZAMZADEH-EJHIEH, 2015).

Alguns trabalhos encontrados na literatura relatam o uso de catalisadores heterogêneos à base de zeólitas ZSM-5 em reações Fenton e foto-Fenton na remoção de corantes, assim como de outros compostos apresentados na Tabela 2.

Tabela2 - Catalisadores heterogêneos à base de zeólitas ZSM-5 em reações Fenton e foto-Fenton.

Autores	Poluente	Catalisador/ Processo	Descoloração/ Tempo	Mineralização TOC/tempo	Condições experimentais
Kasiri, et al., (2008)	Corante Azul Ácido 74	Fe-ZSM5 / Foto- Fenton	99% 10 min	57,1% 120 min.	pH5,0; 0,5 g /L de catalisador; 8,56 ×10 ⁻⁵ mol/L de corante; 21,4 mmol/L H ₂ O ₂ ;
Kasiri, et al., (2010)	Corante Vermelho Ácido (AR14)	Fe-ZSM5 Foto- Fenton	_____	76,% 120 min.	pH 7,0; 0,5 g/L de catalisador; 40 mg/L de corante; 20 mmol /L H ₂ O ₂ ;
Chen, et al., (2008)	Corante Azul Reativo Brilhante	Fe-ZSM5	90%. 20 min	_____	pH 2,5; 4,0 g/L de catalisador; 250 mg/L de corante; 30 mmol/LH ₂ O ₂ ;
Aleksić, et al., (2010)	Azul Reativo 137 (RB137)	Fe- ZSM5/ Foto- Fenton	100 % 60 min.	81,1 % 60 min.	pH 6,0; 1,49 g/L de catalisador; 20 mg/L corante; 10m M H ₂ O ₂ ;
Kusic et al., (2006)	Fenol	Fe-ZSM5/ Fenton	_____	43% 60 min.	pH3,0; 1,51 g /L de catalisador; 0,1 g/L de fenol;
		Foto- fenton	_____	86% 60 min.	Fe-ZSM5/ H ₂ O ₂ = 1: 40;
Yaman; Gündüz, (2015)	Corante Vermelho Reativo 141 (RR141)	FeZSM-5/ Fenton	100% 120 min.	_____	pH: 3,5; 0,1 g /dm ³ catalisador; 0,1 g /dm ³ de corante; 0,033 mol de H ₂ O ₂ ; T: 333 K;
Dükkancı et al., (2010)	Corante Rodamina 6G	CuFeZSM/ Fenton	100% 45 min.	59,1% 120 min	pH :3,4; 0,3 g de catalisador; 0,1 g/dm ³ corante; H ₂ O ₂ : 40 mmol,

Conforme mostrado na Tabela 2, o uso da ZSM-5 como suporte em reações Fenton e foto-Fenton tem demonstrado bom desempenho catalítico como catalisador heterogêneo, além disso, a reutilização desses catalisadores é possível sem diminuição significativa na eficiência do processo (KASIRI et al., 2008).

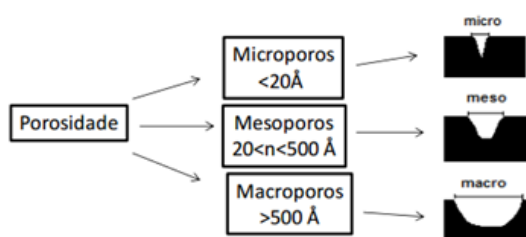
Apesar da boa eficiência no uso das zeólitas com estrutura microporosa, Sashkina et al., (2013) relatam que o único tamanho de poros em sua estrutura pode trazer limitações quando aplicadas em processos catalíticos que façam uso de moléculas/reagentes volumosos, principalmente em relação à difusão. Assim, o aumento do tamanho de poros nesse material poderia contribuir ainda mais na atividade do catalisador.

Zhou et al., (2013) utilizaram como catalisador em seu trabalho, Fe-ZSM-5 hierárquico (micro e mesoporos), onde, a maior porosidade do material promoveu uma maior difusão e adsorção dos compostos orgânicos, devido à elevada área superficial e elevado volume de poros do material, contribuiu, ainda, para a melhor dispersão do ferro sobre a zeólita. Depois de impregnada com as espécies de Fe, uma diminuição na área superficial e no volume de poros foi observada, o que indica que estes foram dispersos nos canais mesoporosos do catalisador. A boa dispersão do ferro sobre a zeólita contribuiu para o aumento da decomposição do H_2O_2 e, conseqüentemente, para a maior formação de radicais OH, acelerando a oxidação dos poluentes orgânicos adsorvidos. Assim, o uso de zeólitas com maior distribuição de tamanho de poros pode contribuir ainda mais nos processos catalíticos.

2.4.1 Zeólitas Hierárquicas

O desenvolvimento de zeólitas com porosidade hierárquica tem sido uma solução racional para superar as limitações de difusão em reações catalisadas com zeólitas microporosas. Materiais com porosidade hierárquica são caracterizados por possuírem dois ou mais níveis de tamanho de poros em sua estrutura (ZHANG; OSTRAT, 2016). A classificação de acordo com o diâmetro dos poros tem sido feita pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a qual é mostrada na Figura 3.

Figura 3-Representação dos diferentes tamanhos de poros



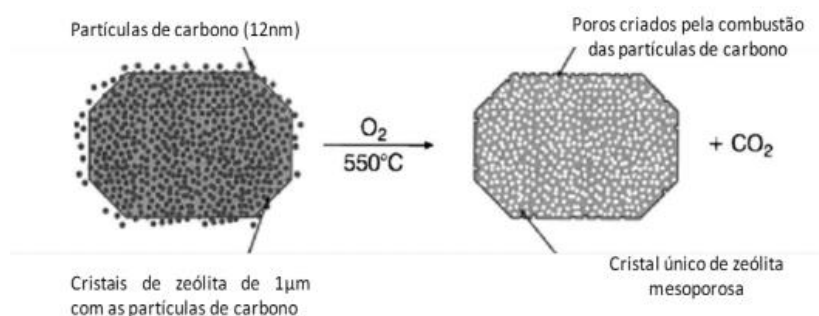
Várias estratégias e abordagens têm sido propostas e desenvolvidas de modo a introduzir uma porosidade secundária nas zeólitas convencionais. Entre as formas de se obter uma estrutura hierárquica, as quais podem ser conseguidas basicamente por meio de:

- Rotas pós-síntese (técnicas destrutivas);
- Rota direta (técnicas construtivas);

A geração de mesoporos pela rota pós-síntese consiste basicamente na formação da zeólita, a qual, em seguida, passa por um tratamento adicional para extração seletiva dos átomos de alumínio ou silício da estrutura, processo também conhecido por desmetalização a fim de produzir uma porosidade maior (GRECCO, 2013). Entre as técnicas de desmetalização mais empregadas, tem-se a utilização do vapor d'água e lixiviação. O processo de vaporização é um processo hidrotérmico que requer temperaturas elevadas, geralmente até 500 °C, para quebrar as ligações Si-O-Al dentro da estrutura da zeólita. Este método é não-seletivo e retira parte do quadro, tendo como consequência a perda da cristalinidade. A técnica de lixiviação geralmente usa uma substância com características específicas, tais como acidez ou alcalinidade, adequada para a extração específica de metais do quadro da zeólita (VERBOEKEND et al., 2012). Soluções de ácido têm seletividade para átomos de alumínio (desaluminação) e as soluções alcalinas são utilizadas para lixiviar átomos de silício (desilicação), (SADOWSKA et al., 2013). No entanto, a aplicação da desmetalização depende fortemente da estrutura do zeólito e da razão Si/Al, o uso destes procedimentos afeta a cristalinidade e a morfologia do material devido à destruição da estrutura original (CHO; RYOO, 2012).

Diferentemente da rota pós-síntese, a rota direta baseia-se na geração de zeólitas hierárquicos, utilizando moldes macios ou rígidos durante a síntese (SACHSE et al., 2015a; MOLINER, 2012). Os moldes macios consistem no uso de agentes tenso ativos durante o processo de síntese da zeólita e posterior remoção por combustão ou por extração com solventes (PAL; BHAUMIK, 2013). Da mesma forma, o uso de moldes rígidos consiste na síntese da zeólita, porém na presença de um material sólido (Figura 4). O molde rígido é adicionado no gel da síntese e, em seguida, a mistura é submetida a um tratamento hidrotérmico para que o zeólito possa se formar em torno do molde sólido. Após a etapa de cristalização, o molde é removido por tratamento térmico, resultando na formação de um zeólito com uma estrutura mesoporosa, a qual é determinada pela morfologia do molde rígido (VERNIMMEN, et al., 2011). A formação de mesoporos na presença de uma matriz rígida como molde é uma rota simples e versátil e muito promissora para a obtenção de um cristal zeolítico mesoporoso (MÖLLER; BEIN, 2013).

Figura 4- Obtenção de mesoporosidade com o uso de moldes sólidos



Fonte: MOLINER, 2012

Dentre os materiais usados como molde rígido, encontrados na literatura têm-se o carbono (CHO; RYOO, 2012), os nanotubos de carbono (DENG et al., 2015), as esferas de poliestireno (SASHKINA et al., 2013), o amido (ZHANG et al., 2002), as células da madeira (DONG et al., 2002), a quitosana (JIN et al., 2012). Dentre esses, o emprego de biopolímeros como a quitina, como molde sólido, tem como vantagem o fato de ser um material barato e abundante, sendo que a principal fonte comercial desta são as carapaças de crustáceos como camarões e caranguejos, descartados pela indústria pesqueira (SACHSE et al., 2015b).

2.4.3 Preparo de catalisadores suportados em zeólitas

Os catalisadores suportados consistem em uma fase ativa dispersa num material denominado suporte, a escolha adequada do suporte promove dispersão elevada do componente catalítico, assim como boa estabilidade deste. Em princípio, dentre as principais formas de introduzir o ferro em materiais zeolíticos, têm-se: a substituição isomórfica, a permuta iônica e a impregnação.

Na substituição isomórfica um sal de ferro é adicionado diretamente à mistura da síntese da zeólita e substitui os átomos do quadro da mesma, tais como alumínio ou silício. Na troca iônica, os átomos de Al trivalente fornecem um excesso de carga negativa, os quais têm que ser equilibrados por prótons ou outros cátions. A troca iônica por Fe^{3+} é realizada agitando o material de origem em uma solução aquosa com sal de ferro à temperatura ambiente ou ligeiramente acima, durante várias horas. Os cátions presentes na solução difundem-se para o interior da estrutura da zeólita e substituem os cátions de compensação, até se atingir o equilíbrio (HARTMANN et al., 2010).

Outra forma muito utilizada para suportar o ferro em zeólitas ou materiais mesoporosos é por meio da técnica de impregnação. O método implica no umedecimento do suporte sólido com uma solução contendo o precursor do metal. O precursor de nanopartículas do metal, tipicamente um sal (por exemplo, nitrato de ferro) é dissolvido em uma quantidade mínima de solvente para se obter a sua dissolução completa. A solução resultante é, então, adicionada ao suporte sólido poroso, até obter uma pasta espessa. Em seguida, o solvente é removido por meio de evaporação e o sólido final é seco em estufa e, posteriormente, calcinado antes da reação (WHITE et al., 2009; CAMPANATI, et al., 2003).

3 ARTIGO I: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO DE AZO CORANTE EM SISTEMA FOTO-FENTON EMPREGANDO CATALISADOR Fe₂O₃/ZSM-5 HIERÁRQUICO

Drumm, F. C.; Janh, L. S.; Foletto, E. L.

O presente artigo será submetido a um periódico na área de Engenharias II

RESUMO

Zeólitas ZSM-5, hierárquica e convencional, foram sintetizadas através de tratamento hidrotérmico, sendo utilizado quitina em pó como agente de mesoporosidade para obtenção da zeólita hierárquica. Catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5 foram preparados por deposição de nanopartículas de óxido de ferro por processo impregnação. As zeólitas e catalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raio-X (DRX), adsorção e dessorção de N₂ e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Através da análise de adsorção e dessorção de N₂ foi possível constatar que a quitina, na forma bruta, sem tratamento prévio mostrou-se um ótimo agente de mesoporosidade para produção da zeólita ZSM-5 hierárquica, pois promoveu a formação de uma zeólita com elevado grau de meso e macroporosidade. Na avaliação catalítica, na reação de decomposição do corante amarelo tartrazina, constatou-se que o óxido de ferro depositado sobre as zeólitas apresentou atividade bem superior ao óxido de ferro não suportado mostrando que zeólitas, preferencialmente na forma hierárquica, é um ótimo suporte para produção de catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5. Observou-se também que o nível de lixiviação do óxido de ferro depositado sobre as zeólitas ZSM-5 depende fortemente do pH inicial do meio reacional. Empregando a metodologia de superfície de resposta foi possível verificar que as condições ótimas de reação, utilizando catalisador hierárquico com 10% de Fe₂O₃, na decomposição do corante Amarelo Tartrazina, foram de pH 2,7, massa de catalisador de 0,4 g/L e teor de peróxido de hidrogênio duas vezes a quantidade estequiométrica para mineralização total do corante. O modelo de regressão encontrado se mostrou preditivo e significativo na eficiência de descoloração da solução, apresentando bom coeficiente de determinação, R² = 0,87, sendo o pH e o catalisador assim como a interação entre estes, os parâmetros encontrados com significado estatístico na resposta da reação.

Palavras Chave: Óxido de ferro. Zeólitas. Suporte. Foto-Fenton. Otimização.

ABSTRACT

Zeolites ZSM-5, hierarchical and conventional, were synthesized by hydrothermal treatment, being used chitin powder as mesoporosity agent to obtain the hierarchical zeolites. Catalysts Fe₂O₃/ZSM-5 were prepared by deposition of iron oxide nanoparticles by impregnation process. Zeolites and obtained catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), adsorption and desorption of N₂ and Scanning Electron Microscopy (SEM). By adsorption analysis and N₂ desorption was established that chitin in raw form without prior treatment was a great mesoporosity agent for production of ZSM-5 hierarchical zeolite, it promoted the formation of a zeolite with a high level of meso and macroporosity. In the EMS analysis it was

found that the ZSM-5 hierarchical zeolite proved to be a great support for iron oxide nanoparticles because it gave conditions for the distribution of this oxide be quite homogeneous in the catalyst, with formation of small clusters. In catalytic evaluation, the decomposition reaction of Tartrazine yellow dye, it was found that the iron oxide deposited on zeolites presented well above activity to the unsupported iron oxide showing that zeolites, preferably in an hierarchical manner, constitute a great support for the production of Fe₂O₃/ZSM-5 catalysts. It was also noted that the level of leaching of iron oxide deposited on the ZSM -5 zeolites strongly depends on the initial pH of the reaction medium. Using the response surface methodology was verified that the optimum reaction conditions using hierarchical catalyst with 10% of Fe₂O₃, in the decomposition of dye Yellow Tartrazine, were pH 2.7, catalyst mass of 0.4 g /L and hydrogen peroxide content twice the stoichiometric amount for complete mineralization of the dye. The regression model found proved to be predictive and significant in the solution bleaching efficiency, presenting a good coefficient of determination, $R^2 = 0.87$, being the pH and the catalyst as well as the interaction among these parameters found statistically significant response in reaction.

Keywords: Iron oxide. Zeolites. Support. Photo-Fenton. Optimization.

3.1 INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados (POAs) são atualmente foco de uma ampla gama de investigações, sendo conhecidos por ser uma boa alternativa no tratamento de contaminantes recalcitrantes em águas residuárias (KUSIC et al., 2006; KASIRI, 2008; CHEN, et al., 2014). Estes processos são baseados na geração de agentes fortemente oxidantes, principalmente o radical hidroxila (HO[•]), os quais reagem de forma rápida e não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos, incluindo os de difícil biodegradação como os corantes (ARSLAN-ALATON et al., 2009; SU, et al., 2015).

O processo foto-Fenton homogêneo é um dos POAs comumente utilizados, no qual o Fe²⁺ reage com o H₂O₂ para formar os radicais HO[•] (DIAS, et al., 2016). O emprego de radiação UV tem por finalidade promover uma constante foto-redução do Fe³⁺, gerado na reação, à Fe²⁺, promovendo a regeneração do metal em sua fase mais ativa, fazendo com que a atividade no meio seja mantida (LIOU et al., 2004; GONZALEZ-OLMOS et al., 2012).

Devido a alguns inconvenientes gerados no processo de forma homogênea, como a dificuldade de recuperação e reutilização do catalisador, é crescente os estudos voltados ao uso de catalisadores heterogêneos. Entre estes, podemos destacar o uso dos óxidos de ferro puro, assim como o uso destes ou de seus íons imobilizados em suportes sólidos como o carvão ativado, argilas, sílicas ou zeólitas (SHEYDAEI et al., 2014; DUARTE et al., 2013; CHEN et al., 2009; NIRANJAN et al., 2011; TEK BAS et al., 2008).

O uso das zeólitas ZSM-5 como suporte para preparação de catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, tem demonstrado bom desempenho como catalisadores heterogêneos na oxidação de corantes (KASIRI et al., 2008; CHEN et al., 2008). No entanto, a ZSM-5 é composta basicamente por canais microporosos em sua estrutura, os quais limitam a difusão e o transporte de moléculas mais volumosas até seus sítios ativos, fazendo com que, quando do uso deste tipo de molécula, as reações somente ocorram na superfície externa do catalisador (ZHOU et al., 2013). Além disso, a falta de pontos de ancoragem para deposição da fase ativa (Fe_2O_3) faz com que o tamanho dos clusters de óxido de ferro sejam grandes, resultando no fato de que o índice de utilização da fase ativa seja baixo (DRUMM et al., no prelo). Assim, o emprego de zeólitas ZSM-5 hierárquicas, contendo micro-meso-macroporosidade, como suporte, pode contribuir na melhoria da difusividade, e também promover uma melhor dispersão de espécies ativas de ferro em comparação com os zeólitas microporosas (VENNESTROM et al., 2011, DRUMM et al., no prelo). Entre as formas de sintetizar zeólitas hierárquica, a utilização de moldes sólidos tem atraído considerável atenção ao longo dos últimos anos (ABILDSTROM et al., 2016).

O processo foto-Fenton heterogêneo é afetado por inúmeros parâmetros, os quais precisam ser cuidadosamente otimizados (ARSLAN-ALATON et al., 2009). Os métodos clássicos de avaliação não consideram os efeitos combinados de todos os parâmetros envolvidos (GHAFOORI et al., 2014). Uma alternativa é o uso da metodologia de superfície de resposta (MSR), a qual pode avaliar o efeito das diferentes variáveis independentes e suas interações sobre a resposta desejada, sendo uma ferramenta eficaz na otimização de processos (AHMADI et al., 2005).

Assim, o presente trabalho teve por objetivo a avaliação do efeito de parâmetros como pH, massa de catalisador e teor de agente oxidante (H_2O_2), na remoção da cor de uma solução contendo o corante amarelo tartrazina, utilizando como catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ hierárquico em reação foto-Fenton, com o intuito de determinar as melhores condições de reação para decomposição deste corante.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Preparação dos catalisadores

Os reagentes empregados na síntese da zeólita e gel nucleante foram silicato de sódio (Na_2SiO_3 , Na_2O : 53%; SiO_2 : 47%, Sigma Aldrich), sílica fumê (SiO_2 , 0,2–0,3 μm , Sigma Aldrich), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Sigma Aldrich), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 ,

95,0 %, Vetec) e hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) (Sigma Aldrich, 20% v/v). A composição molar do gel de síntese foi preparada baseada no método proposto por Lam et al., (2006) contendo a seguinte composição molar: 1 SiO₂: 0,3 Na₂O: 0,05 TPA₂O: 24 H₂O: 0,3 OH⁻. A composição molar do gel de síntese final foi: 1 SiO₂: 0,033 Al₂O₃: 0,6 Na₂O: 0,001 TPA₂O: 25 H₂O: 0,2 OH⁻, sendo o teor de TPA₂O decorrente da adição de 1% em massa do gel nucleante ao gel final. O gel assim preparado foi dividido em duas frações, sendo que em uma delas foi adicionado como agente de mesoporosidade quitina em pó, obtida através de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*), com grau de desacetilação de 45%, tamanho de partícula ≤ 74 μm, área superficial de 3,6 m²/g, diâmetro médio de poros 2,92 nm e volume de poro de 0,0049 cm³/g (DOTTO et al., 2012). A quitina foi moída em um moinho de bolas Rolmax por 4 horas e peneirada em malha 325, resultando num tamanho de partícula ≤ 44 μm, a qual foi adicionada ao gel de síntese em uma proporção de 2,3% em massa, representando uma razão Carbono/SiO₂ de 0,6. As duas frações foram submetidas à cristalização no interior de autoclave de aço inoxidável, revestida internamente com Teflon, em temperatura de 170 °C, por um período de 24 horas, sem agitação. Os sólidos formados foram filtrados, lavados com água destilada, secos por 12 horas a 110 °C e posteriormente calcinados a 600 °C por 10 horas, em forno mufla, para remoção da quitina e consequente formação da porosidade no material. As zeólitas ZSM-5 preparadas sem e com incorporação do agente de mesoporosidade foram denominadas de Z0.0 e Z0.6, respectivamente.

3.2.2 Impregnação da fase ativa nos suportes

A impregnação de nanopartículas de óxido de ferro sobre as diferentes zeólitas ZSM-5, para preparação dos catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5, foi baseada na técnica proposta por Zamora et al., (2013), que consiste na adição ao suporte de solução 0,2 M de nitrato de ferro III (ICO) nonahidratado (Vetec), dissolvido em álcool isopropílico, em proporção necessária para que o teor, em massa de óxido de ferro sobre o suporte fosse de 10%. Na sequência, a mistura foi submetida a tratamento em banho de ultrassom (Branson Ultrasonic Cleaner 2510R-MT) para melhor dispersão do nitrato de ferro, sob temperatura de 60 °C, até evaporação de todo álcool isopropílico adicionado. A formação da fase ativa foi obtida por decomposição do nitrato por calcinação em forno mufla (Forno 3000 3P EDG), por 4 horas a temperatura de 250 °C. As amostras após impregnação foram denominadas de Z0.0Fe e Z0.6Fe. Também foi preparado um catalisador Fe₂O₃ puro, sem suporte, por processo semelhante ao utilizado para preparação dos catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5.

3.2.3 Caracterização

A caracterização das amostras foi feita através de difração de raios-X, utilizando difratômetro Rigaku modelo Miniflex 300, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, grau de avanço de $0,03^\circ$ e tempo de aquisição de 0,5 s. As propriedades texturais das amostras foram determinadas por adsorção e dessorção de N₂ a 77 K, ASAP 2020 (Micromeritics), sendo a área de superfície específica (S_{BET}) determinada pelo método Brunauer, Emmett & Teller (BET), a partir de ramos de adsorção na faixa de pressão relativa de 0,05-0,3. A área de microporos (S_{mic}) e externa (S_{ext}), assim como o volume de microporos (V_{mic}), foram calculados pelo método t-Plot. O volume total de poros (V_{tot}), foi obtido a partir da quantidade de N₂ adsorvido a uma pressão relativa de 0,98. Volume de mesoporos é dado a partir da diferença entre o volume total e o de microporos. A distribuição estatística dos tamanhos de poro de acordo com os volumes adsorvidos para cada pressão foi calculado através do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), bem como o diâmetro médio de poros. As imagens das partículas das amostras foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (equipamento FEI Inspect S50), lotado no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais da UFSM.

3.2.4 Delineamento experimental

O processo foto-Fenton utilizando como catalisador heterogêneo Fe₂O₃/ZSM-5 hierárquico foi otimizado utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta (MRS), através de um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2³, incluindo seis pontos axiais e três pontos centrais, totalizando 17 experimentos. O trabalho teve como variável dependente a eficiência na descoloração (ED%) e variáveis independentes o pH inicial da solução, a quantidade de catalisador (g/L) e a razão molar de [H₂O₂/ Σ Mineralizáveis], apresentando cinco níveis para cada variável independente (Tabela 1).

Tabela 1 - Níveis codificados e reais das variáveis independentes

Variáveis independentes	Valores reais dos níveis codificados				
	-1,68	-1	0	1	1,68
(x ₁) pH	2	2,4	3	3,6	4
(x ₂) Catalisador (g/L)	0,05	0,13	0,25	0,37	0,45
(x ₃) H ₂ O ₂ /Σ Mineralizáveis	1	1,8	3	4,2	5

Fonte: Autores

O erro puro foi estimado através de três repetições no ponto central. O modelo quadrático encontrado foi validado estatisticamente através da análise de variância (ANOVA), verificando sua qualidade de ajuste pelo coeficiente de determinação R² e seu significado estatísticos pela teste- F. O programa STATISTICA (trial versão 10.0) foi utilizado para gerar as superfícies de resposta.

3.2.5 Ensaios em sistema foto-Fenton

O corante amarelo tartrazina foi utilizado como poluente modelo neste estudo, cuja fórmula química é (C₁₆H₉N₄Na₃O₉S₂) e massa molar 534,3 g/mol. Os experimentos foram realizados em um foto-reator de vidro de 250 ml com agitação magnética e lâmpada fluorescente (85W, Empalux). Os ensaios catalíticos foram feitos utilizando solução do corante em concentração de 50 mg/l sob temperatura ambiente. Antes de dar início à reação, o pH da solução era ajustado com ácido sulfúrico (H₂SO₄, 0,1 M) e o catalisador adicionado sob agitação, afim de atingir o equilíbrio de adsorção (60 minutos). Após adsorção, a reação era iniciada com adição do H₂O₂ e acionada a lâmpada. A leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro de UV-vis (Bel Photonics, SP1105) em comprimento de onda de 427 nm, sendo o catalisador removido das amostras por centrifugação. A quantidade de ferro dissolvida ao final de cada ensaio foi determinada através da espectrometria de absorção atômica (Agilent, 240FS). Para determinar a eficiência na descoloração (ED%) nos ensaios foi utilizada a Equação (2).

$$ED (\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (2)$$

Onde: C₀ é a concentração inicial de corante após adsorção e C_t é a concentração do corante no tempo de reação t.

Após otimização do processo de remoção da cor e determinado o ponto ótimo de reação, foi realizado um ensaio para acompanhar o grau de mineralização do corante, através da determinação do carbono orgânico total (COT). As medições COT foram realizadas usando um analisador de TOC-L CPH /CPN (Shimadzu). A eficiência na mineralização foi calculada pela Equação (3).

$$EM (\%) [(TOC_0 - TOC_t) / TOC_0] \times 100 \quad (3)$$

Onde: TOC_0 é o valor inicial de carbono orgânico total na amostra e TOC_t é o valor de carbono orgânico total no tempo.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

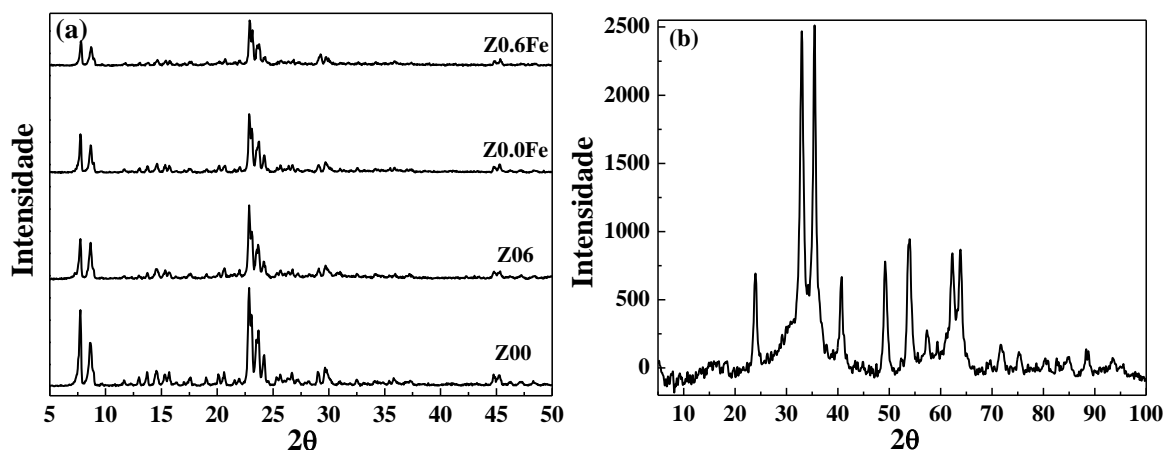
3.3.1 Caracterização dos catalisadores

A Figura 1a apresenta o difratograma de raios-X das zeólitas ZSM-5, hierárquica (Z0.6) e convencional (Z0.0), antes e após impregnação com óxido de ferro (Z0.6Fe e Z0.0Fe), em que se pode constatar que as amostras apresentaram uma estrutura típica MFI, com picos de difração característicos a 2θ de $7,9^\circ$, $8,8^\circ$, $23,0^\circ$, $23,9^\circ$, $24,3^\circ$ (TREACY 2001; VALKAJ et al., 2007, GAO et al., 2016; GHASEMI et al., 2016), não sendo observados picos de outras fases cristalinas. Constatou-se que a zeólita Z0.6, sintetizada na presença de agente de mesoporosidade, apresentou, comparativamente a zeólita sintetizada sem agente de mesoporosidade (Z0.0), redução na intensidade dos picos, mostrando que a quitina presente no gel de síntese dificulta o processo de cristalização, nas condições de síntese empregadas. Comparativamente ao suporte, os catalisadores $Fe_2O_3/ZSM-5$ apresentaram redução na intensidade dos picos de difração, não sendo possível identificar picos característicos do óxido de ferro nestas amostras, devido provavelmente ao baixo teor adicionado ao suporte (10%). A redução de intensidade nestas amostras pode ser atribuída ao elevado grau de absorção da radiação pelo ferro, bem superior ao Silício e Alumínio das zeólitas (YAN et al., 2014; CIHANOĞLU et al., 2015, CULLITY, 1956).

A Figura 1b apresenta o difratograma do óxido de ferro puro, em que foi possível constatar que este corresponde à fase hematita, com simetria romboédrica ($\alpha-Fe_2O_3$), pois os picos verificados, nos ângulos de $2\theta = 24,1^\circ$, $33,1^\circ$, $35,6^\circ$, $40,75^\circ$, $49,3^\circ$, $54,05^\circ$, $62,4^\circ$, $62,55^\circ$, correspondem ao arquivo No 33-0664 do JCPDS (óxido de ferro na fase hematita), e

são semelhantes a informações divulgadas por outros autores (JAFAR et al., 2012; ZIYADIA et al., 2014; PENG et al., 2015).

Figura 1- (a) DRX das amostras (a) das zeólitas convencional (Z0.0) e hierárquica (Z0.6) e destas impregnadas com óxido de ferro (Z0.0Fe) e (Z0.6Fe) e (b) Óxido de ferro puro, não suportado.

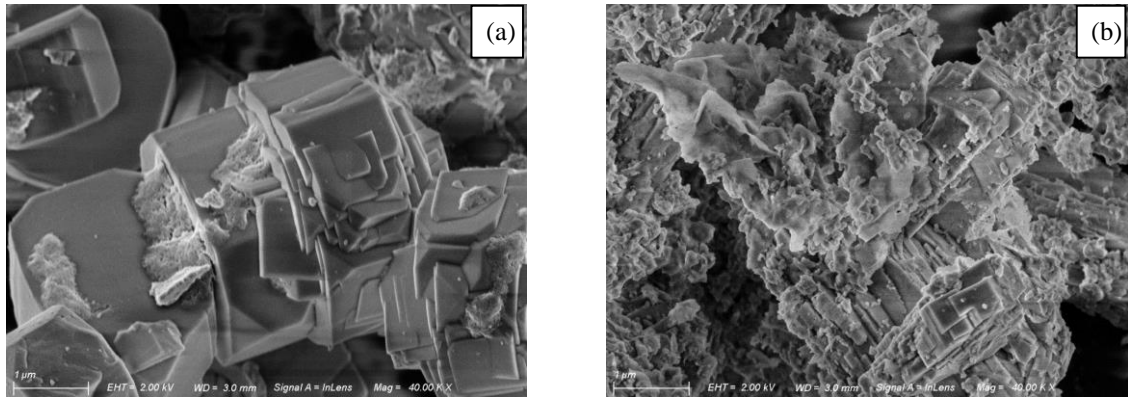


Fonte: Autores

As Figuras 2a e 2b apresentam a micrografia das amostras Z0.0Fe e Z0.6Fe, respectivamente, onde pode-se constatar que o óxido de ferro depositado sobre a zeólita ZSM-5 não hierárquica (Z0.0) ocupou, preferencialmente, as arestas geradas pela aproximação de partículas ou de irregularidades da superfície das partículas, formando grandes clusters de Fe_2O_3 , fazendo com que a distribuição deste óxido no catalisador não seja homogênea, como pode ser verificado na Figura 3b.

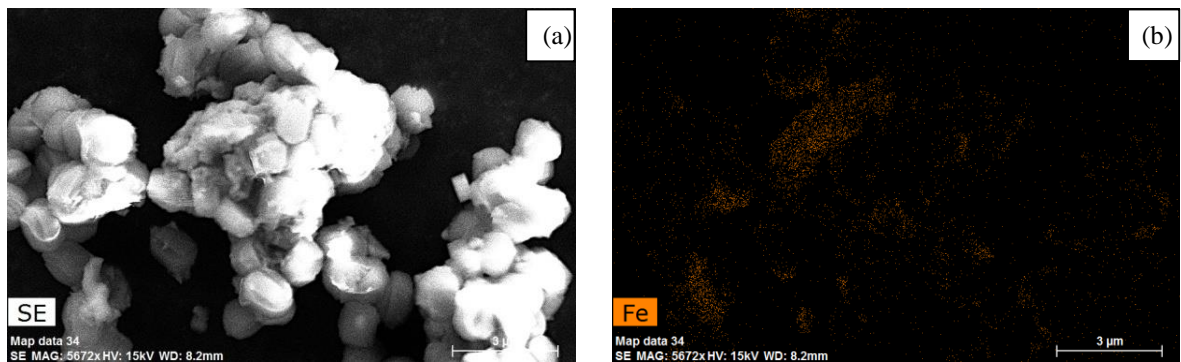
Na Figura 2b é possível verificar que a superfície do suporte está coberta de pequenas partículas de óxido de ferro, ancoradas, provavelmente nos meso e macroporos deste suporte, fazendo com que a distribuição deste óxido seja mais homogênea no catalisador, como pode ser verificado na Figura 4b. Na análise de MEV também foi possível constatar que o óxido de ferro não suportado ou suportado sobre as diferentes zeólitas apresentou tamanho de partícula na ordem de 20 nm, ou seja, podem ser caracterizados como nanopartículas. Este resultado demonstra que a técnica de deposição empregada neste trabalho foi efetiva na formação de nanopartículas de óxido de ferro.

Figura 2- Micrografia dos catalisadores (a) Z0.0Fe e (b) Z0.6Fe



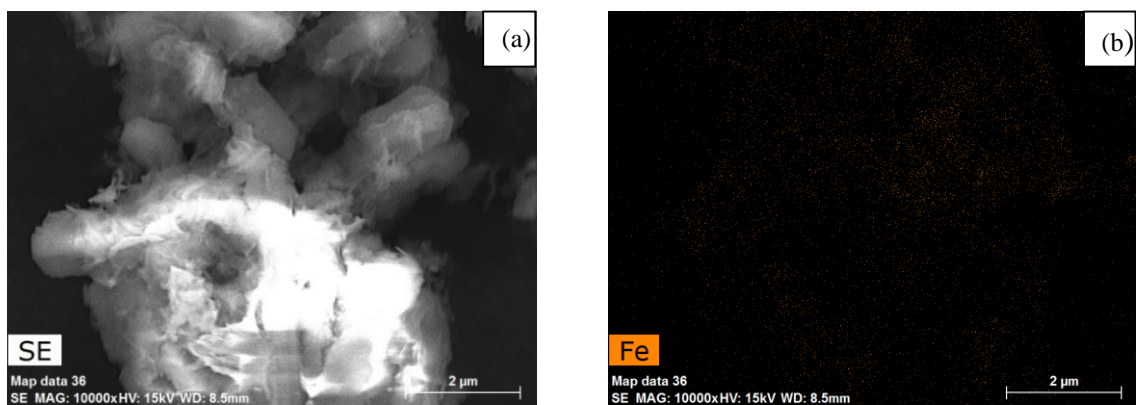
Fonte: Autores

Figura 3- (a) Microscopia da amostra Z0.0Fe e (b) distribuição do Ferro sobre a superfície da amostra



Fonte: Autores

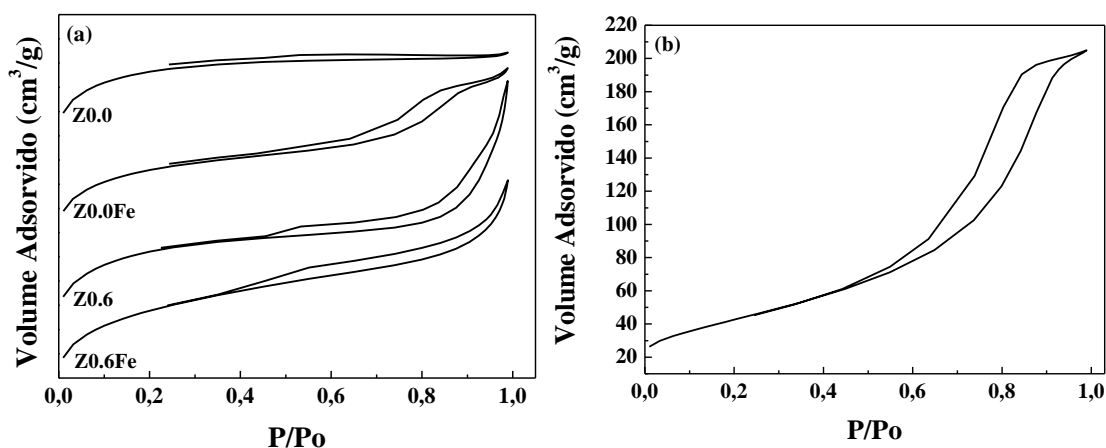
Figura 4- (a) Microscopia da amostra Z0.6Fe e (b) distribuição do Ferro sobre a superfície da amostra Z0.6Fe



Fonte: Autores

Da análise das isotermas de adsorção, apresentadas na Figura 5a, se pode constatar que a zeólita sintetizada sem agente de mesoporosidade (Z0.0) apresenta comportamento de isoterma do tipo I, característico de material microporoso (THIBAUT-STARZYK et al., 2009). Após deposição de óxido de ferro sobre esta amostra, denominada de Z0.0Fe, esta apresentou comportamento combinado de isoterma do tipo I e IV, comportamento que pode ser atribuído a presença de óxido de ferro na superfície da zeólita, pois, como pode ser verificado na Figura 5b, o óxido de ferro puro não suportado apresenta comportamento de uma isoterma do tipo IV, com grande ciclo de histerese, característico de um material mesoporoso (Tabela 2). A mesoporosidade presente nas nanopartículas de óxido de ferro pode ser atribuída aos espaços vazios entre os aglomerados de nanocristais (OLIVEIRA et al., 2016), já que a amostra não apresenta microporosidade. A zeólita obtida com a incorporação de 2,3% de quitina no gel de síntese ou razão $C/SiO_2 = 0,6$ (Z0.6), apresentou uma combinação de isoterma entre o tipo I e IV, confirmando a micro e mesoporosidade presente no sólido, diferentemente da isoterma da amostra convencional (Z0.0), que apresentou comportamento de isoterma do tipo I, característico de sólido microporoso (THIBAUT-STARZYK et al., 2009). A isoterma do catalisador Z06Fe também apresentou comportamento combinado de isoterma entre o tipo I e IV, entretanto apresentou uma diminuição no volume adsorvido em pressões parciais elevadas, comportamento esse que pode ser atribuído ao preenchimento dos meso e macroporos por clusters de óxido de ferro, comprovado pela redução no tamanho médio de poros, determinado pelo método BJH, de 13,6 nm, da zeólita, para 7,0 nm, no catalisador $Fe_2O_3/ZSM-5$ (Z0.6-Fe).

Figura 5- Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 :(a) das zeólitas convencional (Z0.0) e mesoporosa (Z0.6) e catalisadores $Fe_2O_3/ZSM-5$ (Z0.0Fe e Z0.6Fe) e (b) do óxido de ferro puro, não suportado



Fonte: Autores

As propriedades texturais das zeólitas Z0.0, Z0.6, Z0.0-Fe, Z0.6-Fe e do óxido de ferro puro (α -Fe₂O₃), determinadas por adsorção de N₂, são apresentadas na Tabela 2, em que pode-se constatar que, comparativamente a zeólita (Z0.0), a zeólita hierárquica (Z0.6) apresentou um leve decaimento na área BET, mostrando o efeito negativo que a incorporação do agente de mesoporosidade acarretou no processo de cristalização, concordando com a análise realizada nos difratogramas de raios X destas amostras. Entretanto, a zeólita ZSM-5 obtida na presença de agente de mesoporosidade apresentou maior área superficial externa, volume total de poros e de mesoporos do que a amostra obtida sem incorporação deste agente. Estes resultados mostram que o agente de mesoporosidade incorporado ao gel de síntese foi efetivo na geração de mesoporosidade no material.

Comparativamente as zeólitas, os catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5, amostras Z0.0Fe e Z0.6Fe, apresentaram áreas de superfície total (BET) e de microporos menores e área superficial externa maior que os respectivos suportes. Já o volume total de poros da amostra Z0.0Fe manteve-se muito próxima ao do suporte (Z0.0), comportamento não verificado para a amostra Z0.6Fe que apresentou queda neste parâmetro comparativamente ao suporte (Z0.6). Além disso, o volume de mesoporos aumentou para os dois catalisadores comparativamente aos suportes, comportamento que pode ser atribuído a contribuição do óxido de ferro, que somente contém mesoporosidade.

Tabela 2 - Análise textual das zeólitas, dos catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5 e óxido de ferro puro.

Amostra	Área (m ² g ⁻¹)				Volume (cm ³ g ⁻¹)		
	S _{BET}	S _{Micro}	S _{Ext}	S _{Ext} (%)	V _{Total}	V _{Micro}	V _{Meso}
Z0.0	330	282	48	14	0,158	0,131	0,027
Z0.6	287	228	58	20	0,180	0,106	0,047
Z0.0Fe	279	227	53	19	0,160	0,105	0,055
Z0.6Fe	227	159	68	30	0,141	0,074	0,067
Fe ₂ O ₃	155	0	155	100	0,315	0	0,315

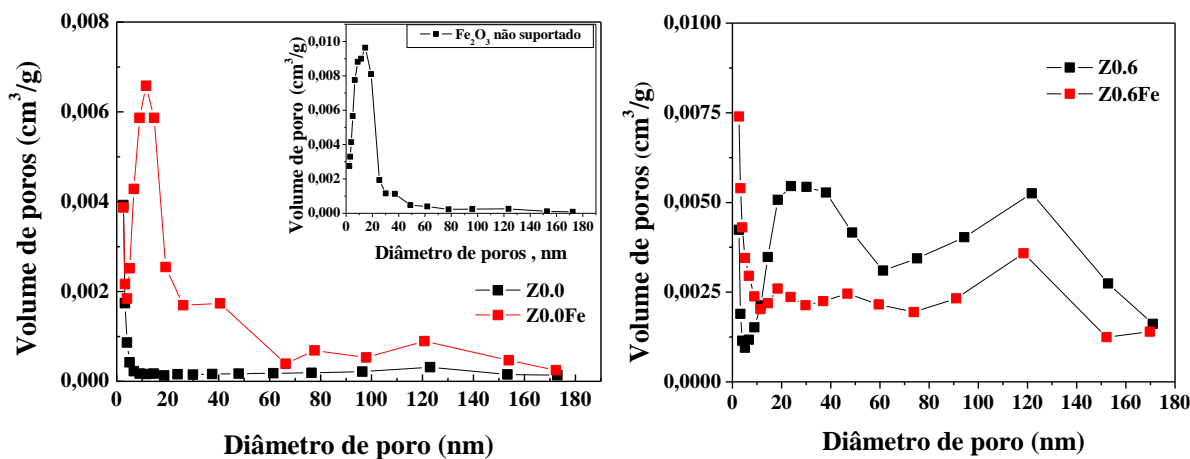
Fonte: Autores

A distribuição do tamanho de poros para as zeólitas puras e impregnadas e óxido de ferro não depositado (Figura 6a e Figura 6b), foram obtidas com base no método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Pode-se constatar que a zeólita convencional (Z0.0) não apresentou volume de poro na faixa de meso e macroporos (Figura 6a), entretanto após impregnação desta amostra

com Fe_2O_3 (Z0.0Fe) apresentou volume de poros na faixa de mesoporos, com picos em 11,4 nm e 40,7 nm, sendo que o primeiro pico foi o de maior intensidade, e pode ser atribuído a contribuição do óxido de ferro depositado sobre o material, que, como poder ser verificado no detalhe da figura 6a, que apresenta a distribuição para o óxido de ferro puro, não impregnado, apresentou um pico de máximo em 14,4 nm. Estes resultados vêm de encontro aos resultados de microscopia eletrônica de varredura onde se constatou que nesta amostra as nanopartículas óxido de ferro estão depositadas na forma de grandes clusters. A amostra Z0.0Fe também apresentou picos relativos a macroporos, com diâmetro de 77,5 nm e 120,6 nm.

A zeólita Z0.6, sintetizada com incorporação de quitina no gel de síntese, apresentou volume de poros na faixa de mesoporos e macroporos com intensidade bem superior à amostra sintetizada sem agente de mesoporosidade, apontando larga distribuição de poros na faixa de mesoporos (5 a 60 nm) e um pico de grande intensidade em 121,7 nm, que corresponde a faixa de macroporos. Após impregnação desta amostra com nanopartículas de Fe_2O_3 (Z0.6Fe), ocorreu uma redução substancial na intensidade dos picos na faixa de meso e macroporos, não sendo possível verificar o pico de grande intensidade relativo ao Fe_2O_3 , como verificado na amostra Z0.0Fe. Esse comportamento sugere que o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ao ser depositado, ocupou preferencialmente os volumes gerados pelos meso e macroporos da zeólita ZSM-5 hierárquica, com conseqüente formação de clusters de pequeno tamanho, já que estes pouco contribuíram com a formação de volume de mesoporos, pois não foi constatado o pico, de grande intensidade, relativo ao Fe_2O_3 , na faixa entre 11-14 nm. Estes resultados vêm de encontro ao verificado nas micrografias desta amostra, onde se verificou que as nanopartículas de óxido de ferro estão na forma de pequenos clusters, distribuídos de forma homogênea no catalisador, ocupando os espaços de meso e macroporos do suporte Z0.6.

Figura 6- Distribuição do tamanho de poros determinado pelo método BJH (a) Amostras Z0.0 e Z0.0Fe e (b) Amostras Z0.6 e Z0.6Fe. Detalhe em (a) Óxido de ferro puro, não suportado



Fonte: Autores

3.3.2 Delineamento experimental e análise estatística

Os catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5, obtidos pela deposição de 10% de óxido de ferro sobre zeólitas, convencional e hierárquica, foram avaliados quanto sua eficácia na decomposição do corante Amarelo Tartrazina em sistema foto-Fenton. Inicialmente, empregando um delineamento composto central rotacional (DCCR), foi avaliada a influência dos parâmetros de quantidade do catalisador (g/L), pH inicial de reação e teor de H₂O₂ incorporado ao meio reacional, calculado com base na quantidade estequiométrica de peróxido necessário para mineralizar totalmente a molécula de corante (H₂O₂/Σ Mineralizáveis), na eficiência de descoloração (ED%). Todos os ensaios foram realizados mantendo a concentração do corante fixa em 50 mg/L. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos nos ensaios foto-Fenton para 30 minutos de reação.

Tabela 3- Delineamento composto central rotacional com resultados experimentais para o tempo de 30 minutos

Ensaio	pH	Catalisador	H₂O₂	ED (%)
1	-1 (2,4)	-1 (0,13)	-1 (1,8)	13,08
2	1 (3,6)	-1 (0,13)	-1 (1,8)	7,93
3	-1 (2,4)	1 (0,37)	-1 (1,8)	86,14
4	1 (3,6)	1 (0,37)	-1 (1,8)	18,44
5	-1 (2,4)	-1 (0,13)	1 (4,2)	20,51
6	1 (3,6)	-1 (0,13)	1 (4,2)	16,55
7	-1 (2,4)	1 (0,37)	1 (4,2)	86,22
8	1 (3,6)	1 (0,37)	1 (4,2)	28,56
9	-1,68 (2)	0 (0,25)	0 (3)	0
10	1,68 (4)	0 (0,25)	0 (3)	0,15
11	0 (3)	-1,68 (0,05)	0 (3)	28,41
12	0 (3)	1,68 (0,45)	0 (3)	95,05
13	0 (3)	0 (0,25)	-1,68 (1)	84
14	0 (3)	0 (0,25)	1,68 (5)	51,04
15	0 (3)	0 (0,25)	0 (3)	80,63
16	0 (3)	0 (0,25)	0 (3)	79,06
17	0 (3)	0 (0,25)	0 (3)	78,65

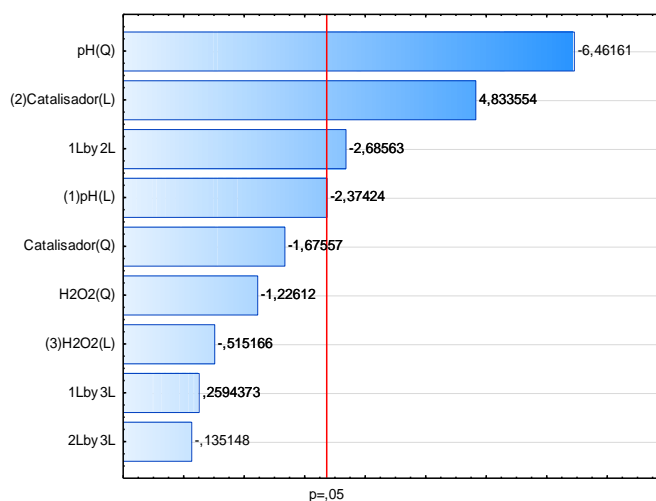
Fonte: Autor

Para verificar a significância e o efeito das variáveis e suas interações sobre a eficiência de descoloração, foi utilizado o gráfico de Pareto (Figura 7), em que é possível observar que as variáveis que apresentaram efeito significativo na descoloração do corante Amarelo Tartrazina foram o pH, a quantidade de catalisador, e a interação entre os dois, apresentando um valor de $P < 0,05$ em relação à eficiência descoloração.

Da análise do gráfico de Pareto é possível constatar que, dentre os parâmetros avaliados, o pH apresentou maior significância na remoção da cor, apresentando efeito negativo, indicando que sua elevação no meio reacional é prejudicial ao processo de descoloração da solução, efeito também observado por Severo et al., (2016), na descoloração do azo corante Vermelho Amarantho. O segundo parâmetro de maior significância foi a dosagem de catalisador, com efeito positivo, ou seja, quanto maior a quantidade incorporada ao meio reacional mais rápido será o processo de decomposição. Como as dosagens de catalisador avaliadas neste trabalho foram baixas não foi possível constatar a redução da atividade em função do impedimento da entrada da radiação no meio reacional, com consequente redução na quantidade de corante

decomposto. Na faixa de concentração de peróxido de hidrogênio empregada neste trabalho este parâmetro não apresentou significância na velocidade de decomposição do corante.

Figura 7 - Gráfico de Pareto das variáveis independentes e suas interações



Fonte: Autores

Considerando somente os termos estatisticamente significativos, identificados no gráfico de Pareto, a tabela de análise da variância- ANOVA (Tabela 4) e a equação quadrática do modelo utilizando as variáveis codificadas para prever a eficiência de descoloração (Equação 4) foram obtidas.

$$ED\% = 66,80 - 9,83x_1 + 20,02x_2 - 26,48 x_1^2 - 14,53x_1 x_2 \quad (4)$$

Onde: x_1 é o pH e x_2 a quantidade de catalisador.

Tabela 4 - Análise da variância- ANOVA

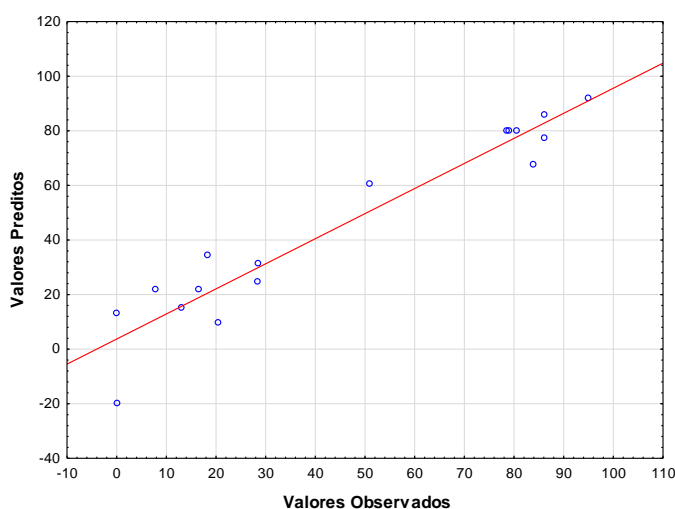
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{CALC.}	p-valor
Regressão	17583,48	4	4395,87	20,95	<0,05
Resíduo	2516,96	12	209,74		
Total	20100,45	16			

$$R^2 = 87\%, F_{TAB. (4;12;0,05)} = 3,26$$

Fonte: Autores

O valor do coeficiente de determinação para o modelo de regressão foi de $R^2 = 0,87$, valor significativo para este tipo de ensaio, ou seja, 87% das variações na eficiência de descoloração da solução são explicadas pelas variáveis independentes consideradas significativas e apenas 13% da variação não pode ser explicada pelo modelo (AHMADI et al., 2005; KHATAEE et al., 2010; CHEN et al., 2014). Além disso, o valor do F calculado ($F_{\text{CALC}} = 20,95$) foi cerca de 6 vezes maior do que o F tabelado ($F_{\text{TAB}} = 3,26$), indicativo de que o modelo proposto apresenta significância estatística. A Figura 8 ilustra a boa correlação existente entre os valores preditos e observados, indicando que os valores experimentais seguem a tendência do modelo. Desta forma, o modelo de regressão determinado pode ser usado para prever a eficácia da descoloração, criar e explorar a superfície de resposta e encontrar as condições ótimas do processo.

Figura 8- Correlação entre os valores preditos pelo modelo versus os observados experimentalmente

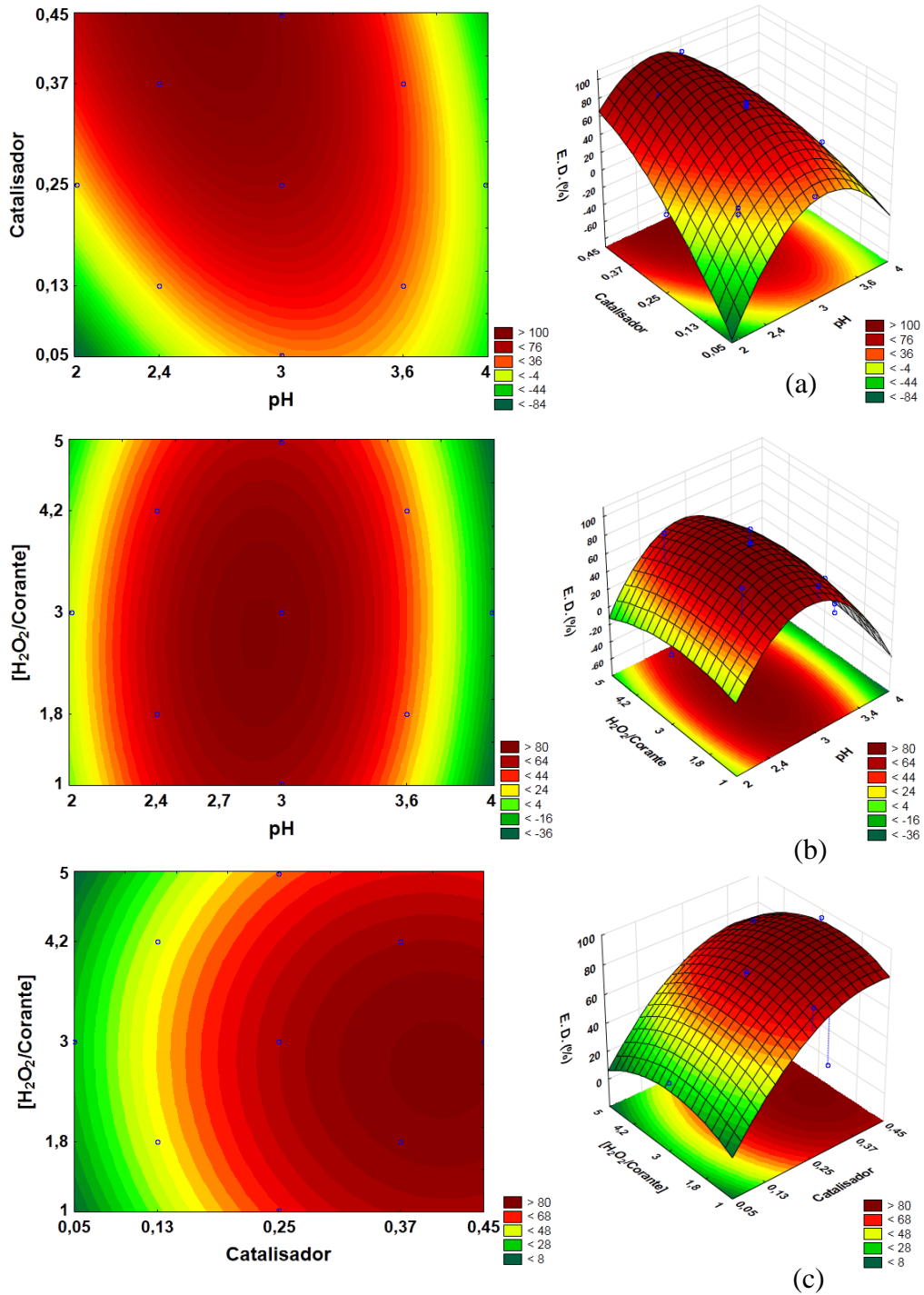


Fonte: Autores

4.3.3 Superfície de resposta 3D e gráficos de contorno 2D

A representação gráfica da análise de regressão pode ser mostrada através das superfícies de respostas e de contorno, nas quais a função resposta de dois fatores é apresentada enquanto o terceiro fator é fixo no ponto central. Os efeitos das variáveis: pH, H_2O_2/Σ Mineralizáveis e dosagem de catalisador sobre a eficiência de descoloração são apresentados na Figura 9.

Figura 9- Gráfico de contorno e superfície de resposta, obtidos a partir dos dados experimentais. (a) influência da dosagem de catalisador e pH, (b) influência da razão molar H_2O_2/Σ Mineralizáveis e pH, (c) influência da razão molar H_2O_2/Σ Mineralizáveis e da dosagem de catalisador



Fonte: Autores

O pH da solução é um importante parâmetro para o processo de oxidação foto-Fenton, o efeito do pH inicial do meio reacional, na remoção da cor, foi avaliado na faixa de 2-4,

intervalo onde a produção de radicais hidroxila, no sistema foto-Fenton é afetada pela natureza das espécies de ferro presentes no meio reacional, podendo interferir na taxa de produção dos radicais hidroxila e afetar a taxa de degradação dos contaminantes orgânicos (SUN et al., 2007; SHANTHI et al., 2012). A relação simultânea entre o pH inicial da solução e dosagem de catalisador, assim como entre o pH e a razão estequiométrica de H_2O_2/Σ Mineralizáveis, são mostrados nas Figuras 9a e 9b, nas quais é possível constatar que na região de pH entre 2,5-3,0 a eficiência na descoloração é máxima e permanece na mesma ordem de grandeza de valores relatados por outros pesquisadores, empregando como suporte zeólitas do tipo Y (HASSAN e HAMEED, 2011; RACHE et al., 2014) e ZSM-5 (QUEIRÓS et al., 2015). A redução da atividade para pH acima de 3 é decorrente da menor estabilidade do peróxido de hidrogênio, o qual decompõe-se rapidamente em oxigênio molecular, acarretando diminuição na geração de radicais hidroxila (RAMIREZ, et al., 2007; RACHE, et al., 2014).

A concentração de peróxido adicionada ao meio reacional foi determinada com base na quantidade de mols necessário para mineralização integral do corante Amarelo Tartrazina, sendo representado como H_2O_2/Σ Mineralizáveis. Por exemplo, os valores 1 e 5 representam, respectivamente, a utilização da concentração de H_2O_2 estequiométrica e 5 vezes a estequiométrica para mineralização do corante. Na Figura 9b, que representa a interação entre H_2O_2 e pH, a maior eficiência na descoloração foi verificada para uma razão molar H_2O_2/Σ Mineralizáveis na faixa de 2-3, apresentando valores muito próximos aos da interação do peróxido com a dosagem de catalisador (Figura 9c).

Assim, para que a remoção da cor seja máxima é necessário um excesso de H_2O_2 , entre 2 a 3 vezes da razão estequiométrica. Para valores acima desta razão é possível observar que a remoção tende a uma leve diminuição, não apresentando melhorias quanto à descoloração. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato de que em quantidades muito elevadas, no meio reacional, o H_2O_2 reage com os radicais hidroxila (HO^\bullet) gerando novos radicais do tipo HO_2^\bullet (equação 5), os quais são menos reativos que o primeiro, acarretando redução na capacidade de mineralização do meio (TEKBAŞ et al., 2008).

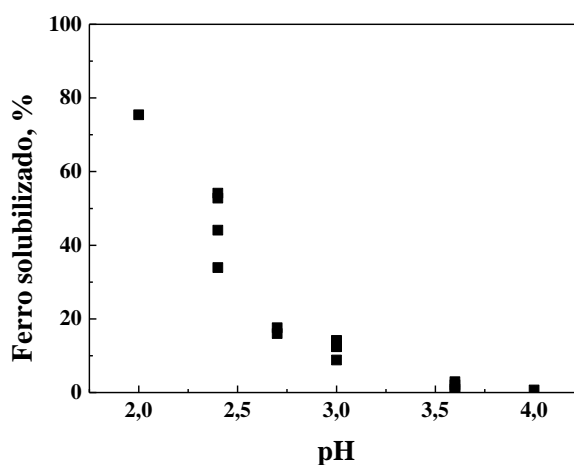


Nas Figuras 9a e 9c é apresentada a interação entre a quantidade de catalisador com o pH e com a razão H_2O_2/Σ Mineralizáveis, em que é possível verificar que maiores eficiências são obtidas para as maiores massas de catalisador ensaiadas. De acordo com a superfície de resposta e de contorno a melhor dosagem ficou entre 0,37- 0,45 g/L. Na faixa de variação da

quantidade de catalisador deste estudo não foi verificado decaimento da atividade em função do impedimento de entrada da radiação decorrente da barreira formada pelas partículas, fato considerado positivo pois, por ser bastante ativo, sendo necessárias pequenas quantidades de catalisador para obtenção de elevados níveis de decomposição do corante (GAN; LIS, 2013; SEVERO et al., 2016).

Com a finalidade de analisar a influência do pH inicial do meio reacional na quantidade de ferro lixiviado após 30 minutos de avaliação catalítica, em sistema foto-Fenton, a quantidade deste metal, presente na solução foi determinado por absorção atômica e os valores utilizados para quantificar o percentual do ferro, adicionado junto ao catalisador, que passou para a solução. Os valores para os 17 ensaios do planejamento de experimentos e dos dois ensaios realizados com pH 2,7 (aferição do modelo) são apresentados na Figura 10, na qual se pode constatar um efeito muito grande do pH na quantidade de ferro solubilizado, visto que quanto maior o pH menor a quantidade de ferro lixiviado do catalisador, comportamento também verificado por outros autores (RAMIREZ et al., 2007; CHEN et al., 2008; ALEKSIĆ et al., 2010). Pode-se observar na Figura 10 que em pH 2 a lixiviação do ferro ficou na ordem de 75%, e afetou de forma substancial a atividade do catalisador, pois neste ensaio a descoloração foi nula (Ensaio 9 da tabela 4). A partir deste resultado é possível concluir que o ferro lixiviado da superfície do catalisador não apresentou contribuições para remoção da cor, o que também foi observado por Aleksić et al., (2010), utilizando a zeólita como suporte.

Figura 10- Influência do pH na lixiviação do ferro presente nos catalisadores. Tempo de reação 30 minutos

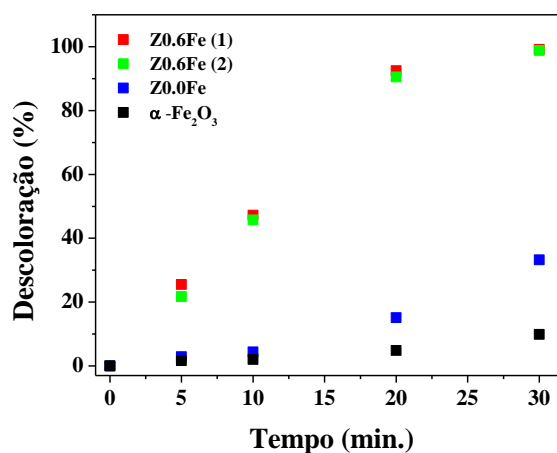


Fonte: Autores

3.3.3 Validação do modelo e confirmação experimental

O ponto ótimo determinado através da análise das superfícies de contorno e de resposta foi de (pH: 2,7; quantidade de catalisador: 0,4 g/L; H_2O_2/Σ Mineralizáveis: 2), sendo que nestas condições, segundo a equação do modelo de regressão (Equação 4), a eficiência de descoloração seria de 99,56%. Para confirmar a validade do modelo de predição foram realizados 2 experimentos adicionais usando as condições encontradas como ideais. Nestes experimentos, o valor médio encontrado para a descoloração do corante foi de 98,98 %, confirmando a validade do modelo e demonstrando que o método MSR foi bem sucedido para otimizar as condições da reação foto-Fenton, nas faixas estudadas neste trabalho. A quantidade média de ferro lixiviado nos dois ensaios foi de 16,8 %, o que equivale a 4,7 ppm de ferro lixiviado na solução, valor inferior ao estabelecido pela resolução CONAMA 430 (2011), que permite o lançamento de ferro em efluentes de até 15 ppm.

Figura 11 - Ensaio de validação do ponto ótimo



Fonte: Autores

Nas mesmas condições de reação do ponto ótimo foram realizados ensaios empregando o catalisador Z0.0Fe, obtido pela deposição de ferro na zeólita não mesoporosa, e com o óxido de ferro puro não depositado, em massa equivalente a depositada sobre as zeólitas. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 11, na qual se pode observar que o óxido de ferro sem estar suportado apresentou pequena degradação do corante, quando comparado com os catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5, removendo somente 10% da cor após 30 minutos de reação, enquanto o catalisador Z0.0Fe removeu 33% da coloração para o mesmo tempo de reação.

Como se pode observar, estas conversões são bem inferiores em relação às verificadas para a utilização do catalisador Z0.6Fe, obtido por deposição de óxido de ferro sobre uma zeólita hierárquica, onde a conversão foi praticamente integral para 30 minutos de reação. O aumento da atividade do óxido de ferro quando suportado também foi verificado em outros trabalhos usando sílica (LIM et al., 2006; MARTÍNEZ et al., 2005) e zeólitas do tipo Y e ZSM-5 (JAAFAR et al., 2012, OLIVEIRA et al., 2016).

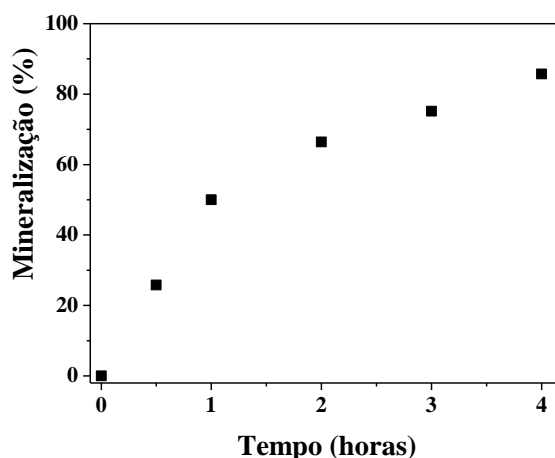
A primeira conclusão que pode ser abstraída destes resultados é que suportar o óxido de ferro sobre zeólitas ZSM-5 é benéfico, pois propicia maiores níveis de conversão do corante. A segunda conclusão é que a utilização de zeólitas ZSM-5 hierárquicas, ou seja, com meso e macroporosidade, permite a obtenção de catalisadores mais ativos que o óxido de ferro puro.

Como as quantidades de corante adsorvido sobre os diferentes catalisadores foi relativamente baixa, na faixa de 5-6%, nas diferentes condições de ensaio, a melhora da atividade dos catalisadores suportados não pode ser atribuída a elevação da concentração do corante na superfície do catalisador. Assim, pode-se atribuir a grande melhora de atividade na amostra Z0.6Fe, a melhor distribuição e menor tamanho dos clusters de Fe_2O_3 presentes no catalisador, fazendo com que a efetividade na utilização da fase ativa seja bem mais elevada, comparativamente as amostras Z0.0Fe e Fe_2O_3 não suportado.

3.3.4 Ensaio de mineralização

Uma vez que a descoloração total da solução não significa que o corante é completamente oxidado, é necessário avaliar o seu grau de mineralização, determinado através de análise da remoção do carbono orgânico total (COT). A descoloração de soluções contendo corante normalmente ocorre de forma mais rápida do que a mineralização, comportamento atribuído ao ataque inicial dos radicais OH^\bullet nos grupos cromóforos do corante que são responsáveis pela coloração. No caso do Amarelo Tartrazina, os radicais formados atacam inicialmente a clivagem da dupla ligação $\text{N}=\text{N}$ (OANCEA; MELTZER, 2013). Como pode ser visto anteriormente, a completa descoloração da solução, no ponto ótimo utilizando o catalisador hierárquico, foi alcançada em 30 minutos. Porém, como pode se verificar na Figura 12, para este período de reação a remoção do COT foi 26%, indicando que em uma fase inicial o processo foto-Fenton degrada os grupos cromóforos, necessitando de tempos maiores para mineralização integral das moléculas.

Figura 12- Eficiência de mineralização do COT utilizando com catalisador Z0.6Fe



Fonte: Autores

3.4 CONCLUSÃO

As principais conclusões que podem ser abstraídas das informações constantes neste trabalho são:

A quitina, na forma bruta, sem tratamento prévio mostrou-se um ótimo agente de mesoporosidade para produção de zeólitas ZSM-5 hierárquicas, pois promoveu a formação de uma zeólita com elevado grau de meso e macroporosidade.

A zeólita ZSM-5 hierárquica mostrou-se um bom suporte para nanopartículas de óxido de ferro, visto que propiciou condições para que a distribuição deste óxido fosse bastante homogênea no catalisador, com formação de clusters de pequeno tamanho.

O óxido de ferro depositado sobre as zeólitas apresentou atividade superior ao óxido de ferro não suportado mostrando que zeólitas, preferencialmente na forma hierárquica, é um ótimo suporte para produção de catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$.

Constatou-se que o nível de lixiviação do óxido de ferro depositado sobre as zeólitas ZSM-5 depende fortemente do pH inicial do meio reacional.

Empregando a metodologia de superfície de resposta foi possível verificar que as condições ótimas de reação, utilizando catalisador hierárquico com 10% de Fe_2O_3 , na decomposição do corante Amarelo Tartrazina, foram de pH 2,7, quantidade de catalisador de 0,4 g/L e teor de peróxido de hidrogênio duas vezes a quantidade estequiométrica para mineralização total do corante.

O modelo de regressão encontrado se mostrou preditivo e significativo na eficiência de descoloração da solução, apresentando bom coeficiente de determinação, $R^2 = 0,87$, sendo o pH e o catalisador assim como a interação entre estes, os parâmetros encontrados com significado estatístico na resposta da reação.

REFERÊNCIAS

- ABILDSTROM, J. O.; KEGNES, M.; HYTOFT, G.; MIELBY, J. KEGNES, S. Synthesis of mesoporous zeolite catalysts by in situ formation of carbon template over nickel nanoparticles. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 225, p. 232–237, 2016.
- AHMADI, M.; VAHABZADEH, F.; BONAKDARPOUR, B.; MOFARRAH, E.; MEHRANIAN, M. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n 1-3, p. 187-195, 2005.
- ARSLAN-ALATON, I.; TURELI, G.; ÖLMEZ-HANCI, T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 202, n. 2-3, p. 142–153, 2009.
- ALEKSIĆ, M.; HRVOJE-KUSI, H.; KOPRIVANAC, N.; LESZCZYNSKA, D.; BOŽIĆ, A. L. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water: The application of zeolite assisted AOPs. **Desalination**, v. 257, n. 1-3, p. 22-29, 2010.
- CHEN, A.; MA, X.; SUN, H. Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 568-575, 2008.
- CHEN, Q.; WU, P.; LI, Y.; ZHU, N.; DANG, Z. Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n 2-3, p. 901-908, 2009.
- CHEN, K.; WANG, G. H.; BING, W. L.; WAN, D.; HU, Q.; LU, L. L. Application of response surface methodology for optimization of Orange II removal by heterogeneous Fenton-like process using Fe₃O₄ nanoparticles. **Chinese Chemical Letters**, v. 25, n. 11, p. 1455-1460, 2014.
- CIHANOĞLU A.; GÜNDÜZ, G.; DÜKKANCI, M. Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 687-699, 2015.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA)**, Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em:
http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf
- CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. **Adison- Wesley Publishing Company**, 1956.

DIAS, F. F.; OLIVEIRA, A. A. S.; ARCANJO, A. P.; MOURA, F.C.C.; PACHECO, J. G.A. Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 136–142, 2016.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO L. A. A. Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 6862–6868, 2012.

DRUMM, F. C.; OLIVEIRA, J. S.; JAHN, S.L.; FOLETTTO, E. L. Avaliação da atividade de catalisadores hierárquicos Fe₂O₃/ZSM-5 na eficiência de degradação do corante amarelo tartrazina em reação foto-fenton. **No prelo**

DUARTE F.; MORAIS, V.; MALDONADO-HODAR, F. J.; MADEIRA, L. M. Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p.34-41, 2013.

GAN, P. P.; LIS, F. Y. Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 351-363, 2013.

GAO, Y.; WU, G.; MA, F.; LIU, C.; JIANG, F.; WANG, Y.; WANG, A. Modified seeding method for preparing hierarchical nanocrystalline ZSM-5 catalysts for methanol aromatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.226, p. 251-259, 2016.

GHAFOORI, S.; MEHRVAR, M.; CHAN, P. K. A statistical experimental design approach for photochemical degradation of aqueous polyacrylic acid using photo-Fenton-like process. **Polymer Degradation and Stability**, v.110, p. 492-497, 2014.

GHASEMI, Z.; YOUNESI, H.; ZINATIZADEH, A. A. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂/Fe-ZSM-5 nanocomposite for the treatment of petroleum refinery wastewater: Optimization of process parameters by response surface methodology. **Chemosphere**, v. 159, p. 552-564, 2016.

GONZALEZ-OLMOS, R.; MARTIN, M. J.; GEORGI, A.; KOPINKE, F-D.; OLLER, I.; MALATO, S. Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p.51-58, 2012.

HASSAN, H.; HAMEED, B. H. Oxidative decolorization of Acid Red 1 solutions by Fe-zeolite Y type catalyst. **Desalination**, v. 276, p. 45-52, 2011.

JAAFAR, N. F.; TRIWAHYONO, A. A. J. S.; MUHID, M. N. M.; SAPAWE, N.; SATAR, M. A. H.; ASAARI, H. Photodecolorization of methyl orange over α -Fe₂O₃-supported HY catalysts: The effects of catalyst preparation and dealumination. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 112-122, 2012.

KASIRI, M. B.; ALEBOYEH, H.; ALEBOYEH, A. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.84, p. 9-15, 2008.

KHATAEE A. R.; ZAREI, M.; MORADKHANNEJHAD L. Application of response surface methodology for optimization of azo dye removal by oxalate catalyzed photoelectro-Fenton process using carbon nanotube-PTFE cathode. **Desalination**, v. 258, n. 1- 3, p. 112-119, 2010.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SELANEC, I. Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. **Chemosphere**, v.65, n. 1, p. 65-73, 2006.

LAM, Y. L.; GORNE, J.; WASSERMAN, R.; FERREIRA, J. C. M.; SILVA, J. da.; STAMIREZ, D. **Nucleating Gel, Process for its preparation, and its use in the synthesis of MFI-TYPE Zeolite**. C01B 39/40, C01B 39/04, n. WO2006-087337, 2006.

LIM, H.; LEE, J.; JIN, S.; KIM, J.; YOON, J.; HYEON, T. Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles immobilized in alumina coated mesoporous silica. **Chemical Communications**, n. 4, p. 463-465, 2006.

LIU, M. J.; LU, M. C.; CHEN, J. N. Oxidation of TNT by photo-Fenton process. **Chemosphere**, v. 57, n. 9, p.1107–1114, 2004.

MARTÍNEZ, F.; CALLEJA, G.; MELERO, J. A.; MOLINA R. Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 60, n. 3- 4, p. 181-190, 2005.

NIRANJAN, P.; SAHOO, H.; MOHAPATRA, S. Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ composite. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, n° 1, p. 359-365, 2011.

OLIVEIRA, J. S.; DRUMM, F. C.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTI, E. L.; JAHN, S. L. Preparação do sistema Fe₂O₃/ZSM-5 para uso como catalisador na reação foto-Fenton. **Cerâmica**, v. 62, p. 281-287, 2016.

OANCEA, P.; MELTZER, V. Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous medium. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 6, p. 990-994, 2013.

PENG, Q.; ZHAO, H.; QIAN, L.; WANG, Y.; ZHAO, G. Design of a neutral photo-electro-Fenton system with 3D-ordered macroporous Fe₂O₃/carbon aerogel cathode: High activity and low energy consumption. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174- 175, p.157-166, 2015.

QUEIRÓS, S.; MORAIS, V.; RODRIGUES, C. S. D.; MALDONADO-HODAR, F. J.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 235-245, 2015.

RACHEA, M. L.; GARCÍA, A. R.; ZEA, H. R.; SILVA, A. M.T.; MADEIRA, L. M.; RAMIREZ, J. H. Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst—Kinetics with a model based on the Fermi's equation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p.192- 200, 2014.

RAMIREZ, J. H.; MALDONADO-HODAR, F. J.; PÉREZ-CADENAS, A. F.; MORENO-CASTILLA, C.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 3-4, p. 312-323, 2007.

SEVERO, E. C.; ANCHIETA, C. G.; FOLETTO, V. S.; KUHN, R. C.; COLLAZZO, G. C.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTO, E. L. Degradation of Amaranth azo dye in water by heterogeneous photo-Fenton process using FeWO₄ catalyst prepared by microwave irradiation. **Water Science & Technology**, v.73, n.1, p, 88-94, 2016.

SHANTHI, M.; GINISH, E.; RAJAMANICKAM, D. Optimization of the heterogeneous photo Fenton degradation of a model pollutant, benzyl alcohol using UV/ZnO process. **Usak University Journal of Material Sciences**, v. 2, p. 123 -136, 2012.

SHEYDAEI, M.; ABER, S., KHATAEE, A. Preparation of a novel γ -FeOOH-GAC nano composite for decolorization of textile wastewater by photo Fenton-like process in a continuous reactor. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 392 p. 229–234, 2014.

SU, Y.; WU, Z.; WU, Y.; YU, J.; SUN, L.; LIN, C. Acid Orange II degradation through a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe–TiO₂ nanotube arrays as a photocatalyst. **Journal of Materials Chemistry A**, v.3, 8537–8544, 2015.

SUN, J. H.; SUN, S. P.; WANG G. L.; QIAO, L. P. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 3, p. 647-652, 2007.

TEKBAS, M.; YATMAZ, H. C.; BEKTAS, N. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 594 -602, 2008.

THIBAUT-STARZYK, F.; STAN, I.; ABELLÓ, S.; BONILLA, A.; THOMAS, K.; FERNANDEZ, C.; GILSON, J. P.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Quantification of enhanced acid site accessibility in hierarchical zeolites – The accessibility index. **Journal of Catalysis**, v. 264, n. 1, p. 11-14, 2009.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. **Elsevier**, 2001.

VALKAJ, K. M.; KATOVIC, A.; ZRNČEVIĆ, S. Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu/ZSM-5 catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 3, p. 663-667, 2007.

VENNESTROM, P. N. R.; GRILL, M.; KUSTOVA, M.; EGEBLAD, K.; LUNDEGAARD, L. F.; JOENSEN, F.; CHRISTENSEN, C. H.; BEATO, P. Hierarchical ZSM-5 prepared by guanidinium base treatment: Understanding microstructural characteristics and impact on MTG and NH₃-SCR catalytic reactions. **Catalysis Today**, v. 168, n° 1, p. 71-79, 2011.

YAN, Y.; JIANG, S.; ZHANG, H. Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-ZSM-5 catalyst in a fixed bed reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 365-374, 2014.

ZAMORA, R. M. R.; PEREZ A. A. M.; SCHOUWENAARS, R. **Process for producing a fenton-type nanocatalyst of iron oxide nanoparticles supported in porous materials for the oxidation of pollutants present in water.** In: AUTONOMA, UMN (Ed.). MX2012000450, 2013

ZIYADIA, H.; HEYDARIA, A.; REZAYATB, S. M. Preparation and characterization of magnetic α -Fe₂O₃ nanofibers coated with uniform layers of silica. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5913–5919, 2014.

ZHOU, X.; CUI, X.; CHEN, H.; ZHU, Y.; SONG, Y.; SHI, J. A facile synthesis of iron functionalized hierarchically porous ZSM-5 and its visible-light photocatalytic degradation of organic pollutants. **Dalton Transactions**, v. 42, 890–893, 2013

4 ARTIGO II: AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES HIERÁRQUICOS Fe₂O₃/ZSM-5 NA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA EM REAÇÃO FOTO-FENTON

F. C. Drumm, J. S. de Oliveira, M. A. Mazutti, E. L. Foletto, S. L. Jahn

O presente artigo será submetido a um periódico na área de Engenharias II.

RESUMO

Uma série de zeólitas ZSM-5 hierárquicas, foi sintetizada utilizando tratamento hidrotérmico e empregando quitina como agente de mesoporosidade. Catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5 foram preparados por deposição de nanopartículas de óxido de ferro por processo de impregnação. As zeólitas e catalisadores foram caracterizados por difração de raio-X, adsorção e dessorção de N₂. Na análise de difração de raios X das zeólitas, constatou-se que a elevação do teor de quitina no meio reacional proporcionou redução na cristalinidade relativa das amostras. A análise de BET indicou que o aumento do teor de quitina no gel de síntese proporcionou elevação na mesoporosidade da zeólita, aumentando o diâmetro médio de poros. Na análise de DRX dos catalisadores, constatou-se redução na cristalinidade após deposição do óxido de ferro, e na análise de BET constatou-se uma redução no diâmetro médio dos poros devido ao preenchimento destes com as nanopartículas de óxido de ferro. Na avaliação dos catalisadores em sistema foto-Fenton, constatou-se que o diâmetro médio de poros do suporte afetou a atividade das partículas de óxido de ferro depositadas sobre a zeólita ZSM-5, comportamento atribuído a melhor distribuição do ferro sobre a superfície do catalisador. No sistema foto-Fenton, o catalisador Fe₂O₃/ZSM-5, sintetizado com zeólita hierárquica como suporte, proporcionou condições para descoloração total do sistema após 30 minutos de reação e 82 % no sistema Fenton convencional. A lixiviação do ferro durante a reação química ficou entorno de 17% do ferro inicialmente adicionado ao catalisador. Os catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5, preparados utilizando zeólitas ZSM-5 hierárquicas como suporte, apresentaram atividade catalítica bem superior aos preparados com zeólitas não hierárquicas.

Palavras-chave: ZSM-5 hierárquica. Foto-Fenton. Quitina.

ABSTRACT

A series of ZSM-5 hierarchical zeolites were synthesized using hydrothermal treatment and using chitin as the mesoporosity agent. Catalysts Fe₂O₃/ZSM-5 were prepared by deposition of iron oxide nanoparticles by impregnation process. Zeolites and catalysts were characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption and desorption. In the X-ray diffraction analysis of the zeolite it was found that the elevation of the chitin content of the reaction medium caused a reduction in the relative crystallinity of the samples. BET analysis indicated that increased content of chitin synthesis gel afforded increase in mesoporosity of the zeolite, increasing the average pore diameter. In XRD analysis of catalyst, there was a reduction in crystallinity after deposition of iron oxide, and BET analysis evidenced a reduction in average pore diameter due to the filling thereof with nanoparticles of iron oxide. In the evaluation of the catalysts for photo-Fenton

system, it was found that the average diameter of support pores affected the activity of the iron oxide particles deposited on the ZSM-5, that behavior was attributed to a better distribution of the iron on the catalyst surface. In the photo-Fenton system, Fe₂O₃/ZSM -5 catalyst synthesized with hierarchical zeolite as a support provided conditions for complete discoloration of the system after 30 minutes of reaction and 82% in the conventional Fenton system. Leaching of iron during the chemical reaction was 17 % of the iron initially added to the catalyst. The Fe₂O₃/ZSM -5 catalysts prepared using ZSM -5 hierarchical zeolites as support showed much higher catalytic activity to preparations with non-hierarchical zeolites.

Keywords: ZSM-5 hierarchical. Photo-Fenton. Chitin.

4.1 INTRODUÇÃO

O reagente Fenton é conhecido por ser um importante processo na remoção de poluentes de difícil degradação, sendo muito estudado devido à facilidade de operação, uso de reagentes de baixa toxicidade e alto desempenho de oxidação (CHAKINALA et al., 2008; CHU et al., 2012). Em comparação com o processo Fenton homogêneo, o uso de catalisadores contendo ferro em fase sólida, como os óxidos de ferro e estes suportados em outros materiais, são atraentes devido às vantagens que o processo apresenta, tais como a reciclagem e a facilidade de recuperação (WANG et al., 2010).

Os catalisadores heterogêneos Fenton, especialmente aqueles contendo óxidos de ferro, podem ter sua eficiência melhorada na presença de radiação UV, processo denominado foto-Fenton, devido à constante foto-redução de Fe (III) a Fe (II), e geração adicional dos radicais hidroxila, altamente reativos (GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2010). Além disso, uma melhoria na atividade catalítica dos óxidos de ferro é geralmente observada quando dispersos em suportes, tais como sílicas (MIAO, et al., 2013) e zeólitas (OLIVEIRA et al., 2016), do que quando utilizados em suspensão, em função da melhor dispersão nos suportes e da não formação de aglomerados.

As características da superfície e da estrutura de poros dos catalisadores sólidos suportados são extremamente importantes, pois afetam fortemente na cinética, eficiência e na estabilidade do ferro na reação (SOON; HAMEED, 2011). Os materiais utilizados como suporte em reações Fenton e foto-Fenton, devem apresentar boa estabilidade química, devido à forte oxidação no meio, boas propriedades estruturais como considerável área externa, o tamanho e volume de poros, visando fornecer um espaço abundante para dispersão da fase ativa, assim como contribuir na difusão e na transferência de massa nos poros (WANG et al., 2010).

Em função das boas características estruturais, as zeólitas ZSM-5 são úteis em diversas aplicações industriais, sendo também estudadas como suportes para a fase ativa em reações Fenton e foto-Fenton e no tratamento de soluções aquosas contendo compostos orgânicos (CHEN et al., 2008; QUEIRÓS et al., 2015; YAMAN; GÜNDÜZ, 2015), porém a porosidade única na faixa de microporos influencia muitas vezes numa menor atividade do processo catalítico. De acordo com os resultados encontrados por Sashkina et al., (2013) os catalisadores Fe-ZSM-5 com porosidade hierárquica obtidos com o uso de esferas de poliestireno como agente de mesoporosidade, apresentaram um melhor desempenho catalítico na oxidação da lignina e Na₂EDTA, quando comparados ao sistema Fe-ZSM-5 microporoso, assim como, apontado por Oliveira et al., (no prelo) utilizando o catalisador Fe₂O₃/ ZSM-5, com poros hierárquicos promovidos pela inserção de negro de fumo na síntese da zeólita, os quais apresentaram atividade superior na remoção do corante Vermelho Procion, quando comparados aos catalisador sem agente de mesoporosidade.

Entre as formas de se obter zeólitas com meso-macroporosidade adicional, a técnica que utiliza materiais como molde rígido na síntese da zeólita destaca-se pela sua simplicidade e versatilidade (MÖLLER; BEIN, 2013). O uso de moldes baratos e abundantes é preferível nesse processo. Entre as possibilidades de materiais a serem usados como molde, tem-se a quitina, um biopolímero proveniente de resíduos como carapaças de camarões e caranguejos das indústrias pesqueiras (SACHSE et al., 2015).

O objetivo deste trabalho foi avaliar diferentes teores de quitina como agente de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5, e o efeito destas, como suporte do óxido de ferro (Fe₂O₃/ZSM-5) em reações foto-Fenton.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Síntese das zeólitas ZSM-5 mesoporosas

A síntese da zeólita ZSM-5 foi baseada no método proposto por Lam et al., (2006), que emprega gel nucleante como indutor de formação da estrutura MFI. A composição molar do gel de síntese empregado foi: 1 SiO₂: 0,033 Al₂O₃: 0,6 Na₂O: 0,001 TPA₂O: 25 H₂O: 0,2 OH⁻, cujo gel nucleante foi preparado com a seguinte composição molar: 1SiO₂: 0,3 Na₂O: 0,05 TPA₂O: 24 H₂O: 0,3 OH⁻. Ao gel de síntese foi incorporado, sob agitação, 1% em massa do gel nucleante, resultando em uma razão TPAOH/SiO₂= 0,001. Como agente de mesoporosidade foi utilizada a quitina na forma de pó, obtida de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*), com

grau de desacetilação de 45%, tamanho de partícula $\leq 74 \mu\text{m}$, área superficial de $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$, diâmetro médio de poros $2,92 \text{ nm}$ e volume de poro de $0,0049 \text{ cm}^3/\text{g}$ (DOTTO et al., 2012) A quitina foi moída em um moinho de bolas Rolmax por 4 horas e peneirada em malha 325, resultando num tamanho de partícula $\leq 44 \mu\text{m}$, a qual foi incorporada ao gel de síntese em diferentes percentuais, proporcionando diferentes relações Carbono/Silício (C/SiO_2), apresentadas na Tabela 1.

O tratamento do gel de síntese foi realizado em condições hidrotérmicas, no interior de autoclaves de aço inoxidável, recobertas internamente com teflon, em temperatura de $170 \text{ }^\circ\text{C}$, por um período de 24 horas. Os sólidos formados foram separados da água-mãe por filtração, lavados com água destilada e secos a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Na sequência os sólidos foram calcinados a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas em forno mufla, em atmosfera oxidante, visando à remoção da quitina, e conseqüente formação da porosidade.

4.2.2 Impregnação de Fe_2O_3 nas zeólitas

A impregnação do óxido de ferro sobre a ZSM-5 foi realizada a partir da técnica proposta por Zamora et al., (2013), que, segundo o autor, permite a obtenção deste óxido na forma de nanopartículas. Amostras da zeólita ZSM-5, sintetizadas com diferentes teores de agente de mesoporosidade, foram submetidas a tratamento com solução $0,2\text{M}$ de nitrato de ferro III (ICO) nonahidratado (Vetec), em álcool isopropílico, de forma a resultar em teor de 10%, em massa, de Fe_2O_3 . Na sequência a mistura foi submetida a tratamento com ultra-som (Branson Ultrasonic Cleaner 2510R-MT), a 60°C , até volatilização total do álcool isopropílico. O sólido formado foi submetido a tratamento térmico em forno mufla, por 4 horas, numa temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, para decomposição do nitrato e conseqüente formação do Fe_2O_3 . As amostras após impregnação do Fe_2O_3 foram denominadas de Z0.0Fe, Z0.1Fe, Z0.2Fe, Z0.3Fe, Z0.6Fe, Z0.8Fe e Z1.0Fe, conforme as razões C/SiO_2

4.2.3 Caracterização das amostras

A caracterização foi feita através de difração de raios-X, utilizando difratômetro Rigaku modelo Miniflex 300, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA , grau de avanço do goniômetro de $0,03^\circ$ e tempo de aquisição de $0,5 \text{ s}$.

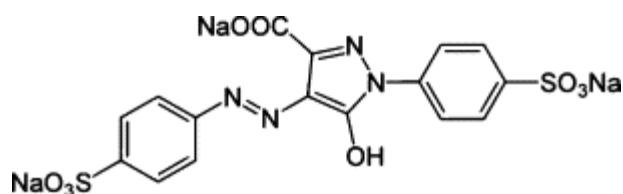
As características porosas das amostras foram determinadas utilizando o aparelho Micromeritics ASAP 2020, sendo a área superficial específica (S_{BET}) determinada pelo método

Brunauer, Emmett & Teller (BET). A área de microporos (S_{Micro}) e externa (S_{Ext}), assim como o volume de microporos (V_{Mic}), calculados pelo método t-Plot. O volume total de poros (V_{total}), foi determinado em pressão parcial $P/P_0=0,98$, e o volume de mesoporos (V_{Meso}) foi dado a partir da diferença entre o volume total e o de microporos. A distribuição dos tamanhos de poro de acordo com os volumes adsorvidos para cada pressão, assim como o diâmetro médio de poros foi calculado através do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.2.4 Avaliação catalítica

Os diferentes materiais sintetizados foram avaliados cataliticamente na reação de decomposição, em sistema foto-Fenton, do corante Amarelo Tartrazina, fórmula química $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ e peso molecular 534,3 g/mol, λ_{max} 427 nm, pKa 9.4, fornecido pela empresa Plury Química Ltda, Brasil. A fórmula estrutural do corante utilizado está representada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura molecular do corante Amarelo Tartrazina



Fonte:(Oancea; Meltzer, 2013)

Os ensaios foram realizados em sistema batelada, empregando reator de vidro de 250 mL, provido de agitação por sistema magnético. A radiação necessária foi fornecida por lâmpada fluorescente, com capacidade de 85 W, posicionada a 10cm do sistema reacional. As condições de ensaio foram as definidas previamente, através de planejamento de experimentos, em trabalho realizado anteriormente (DRUMM, et al., no prelo). Assim, foi utilizado 0,4 g de catalisador por litro, concentração do corante de 50 mg/L, razão mols peróxido/ Σ (mol de Mineralizáveis) igual a 2, volume de solução de 100 ml e pH inicial de 2,7, ajustado com solução de ácido sulfúrico 0,1 M e temperatura ambiente. Em um procedimento típico, foi feito o ajuste do pH da solução do corante e incorporado o catalisador, assim o sistema foi mantido por agitação, num período de 60 minutos, para que este atingisse o equilíbrio de adsorção. Na sequência, a lâmpada foi ligada e houve a adição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sendo

considerado o período inicial da reação ($t=0$). As amostras foram coletadas em diferentes tempos com auxílio de seringa e centrifugadas para remoção do catalisador. A concentração do corante no meio foi determinada por espectrofotometria de UV-vis (Bel Photonics, SP1105) em comprimento de onda de 427nm. A eficiência de descoloração (ED %) foi determinada utilizando a Equação 1.

$$ED (\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (1)$$

Onde: C_t é a absorbância após o tempo de reação t ; C_0 é a concentração inicial de corante, antes da decomposição.

Foram realizados três ensaios consecutivos com o mesmo catalisador, com a finalidade de avaliar se a atividade catalítica é afetada no processo de reciclagem. Nestes ensaios a quantidade de ferro presente na solução foi quantificada por espectrometria de absorção atômica (equipamento Agilent 240FS).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

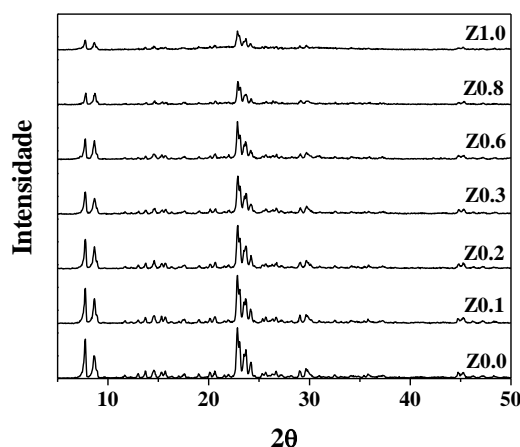
4.3.1 Caracterização das amostras sintetizadas

4.3.1.1 Difratometria de raio-X

Os difratogramas de raios-X para as amostras sintetizadas com diferentes teores de agente de mesoporosidade, são apresentados na Figura 2 onde se pode observar que a única fase cristalina identificada foi a MFI, característica da zeólita ZSM-5 (TREACY, 2001; GAO et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2016). É possível constatar que a incorporação de teores crescentes de agente de mesoporosidade, acarretou na formação de zeólitas ZSM-5, com diminuição na intensidade dos picos característicos, em relação à amostra obtida sem a incorporação deste composto no gel de cristalização. Tal comportamento pode ser atribuído a maior desordem no sistema e ao retardo na cristalização do material devido à presença de um composto estranho que não participa da formação da estrutura da zeólita (LIA et al., 2016). Na Tabela 1, são apresentados valores de cristalinidade relativa, tomando como referência a amostra obtida, sem a incorporação do agente de mesoporosidade (Z0.0), calculada com base na área dos picos da ZSM-5 na faixa de 2θ de 22-25 graus. Pode-se observar que a incorporação de quitina ao gel

de síntese, acarreta numa redução na cristalinidade da zeólita ZSM-5 formada, sendo este decaimento praticamente linear com o percentual de agente de mesoporosidade incorporado ao meio reacional.

Figura 2- DRX das zeólitas ZSM-5 sintetizadas com diferentes teores de quitina



Fonte: Autores

Tabela1 - Dados de cristalinidade relativa e razão SiO₂/Al₂O₃ nas amostras de ZSM-5

Amostra	Relação C/SiO ₂	% Quitina*	CR (%)
Z0.0	0,0	0,0	100
Z0.1	0,1	0,4	98
Z0.2	0,2	0,8	90
Z0.3	0,3	1,2	83
Z0.6	0,6	2,3	70
Z0.8	0,8	3,1	46
Z1.0	1,0	3,9	33

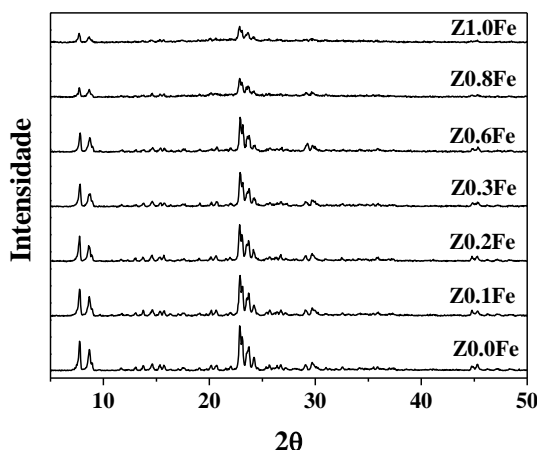
CR= Cristalinidade Relativa; * % de quitina no gel de síntese

Fonte: Autores

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras com 10% de óxido de ferro depositado sobre a superfície, onde pode se observar que a estrutura MFI foi mantida após a deposição. Não foram identificados nas amostras picos característicos do Fe₂O₃, 2θ em 33 e 36°, (ROMERO- SÁEZ et al., 2016), sendo esta ausência atribuída ao pequeno teor de óxido de ferro impregnado na zeólita (SHISHKIN et al., 2013). Também foi observada a leve diminuição na intensidade dos picos de difração característicos da ZSM-5, que pode ser

atribuído ao maior coeficiente de absorção de raios-X do ferro em relação aos compostos da zeólita (QI; YANG, 2005).

Figura 3- DRX das ZSM-5 com diferentes teores de quitina, impregnadas com 10% de Fe_2O_3



Fonte: Autores

4.3.1.2 Análise textural

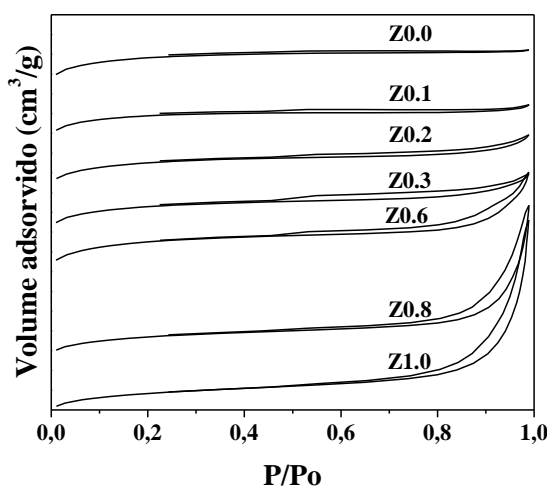
A Figura 4 ilustra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das diferentes zeólitas sintetizadas. A amostra preparada sem a presença de agente de mesoporosidade (Z0.0), e a amostra (Z0.1), onde foi incorporado o gel de síntese pequeno teor de quitina, exibem comportamento típico de materiais microporosos (isoterma tipo I). As amostras Z0.2 - Z0.6 apresentaram isoterma tipo I e IV, com ciclo de histerese H4 em pressões mais elevadas ($P/P_0 = 0,5- 1$), comportamento característico de materiais hierárquicos, ou seja, que contem micro e mesoporosidade (CHANG et al., 2009; THOMMES, 2010; VAFI; KARIMZADEH, 2016). Já as amostras, Z0.8 e Z1.0, sintetizadas com 3,1 e 3,9% de agente de mesoporosidade no gel de síntese, apresentaram isoterma do tipo IV e ciclo de histerese classificado como tipo H3, uma vez que não foi observada limitação de adsorção em valores elevados de $P/P_0 = 0,7-0,95$ e por possuírem dois ramos assintóticos relativamente verticais, característica para materiais com predominância de meso e macroporos de tamanho e formatos não uniformes (CHANG et al., 2009; THOMMES, 2010; GUO et al., 2011).

A Figura 5 apresenta o volume de poro incremental em função do diâmetro dos poros presentes na amostra, em que se pode constatar que o incremento no teor de quitina no gel de síntese proporcionou a formação de zeólitas ZSM-5, com crescente grau de mesoporosidade e macroporosidade. As amostras sintetizadas com razões C/SiO_2 de 0,2 e 0,3 apresentaram

diâmetro de mesoporos na faixa de 5-30 nm, com intensidade máxima em 19 nm. Já a amostra Z0.6 apresentou uma larga distribuição de mesoporos, na faixa de 5 a 60 nm, com pico principal em 30 nm. As amostras Z.08 e Z1.0 também apresentaram larga faixa de distribuição de tamanho de poros, de 5 a 60 nm, com pico principal em 45 nm e um ombro em 20 nm. A macroporosidade ficou na faixa de 70 a 160 nm, apresentando um pico de intensidade máxima próxima de 120 nm.

O detalhe da Figura 5 mostra que o diâmetro médio de poros das amostras, determinado pelo método BJH (4V/A), cresce com a elevação do teor de carbono, na forma de quitina, adicionado ao gel de síntese. A amostra obtida com adição de 3,9% de quitina (Z1.0) apresentou um diâmetro médio de poros de 22,5 nm contra 3,95 nm obtido pela amostra sem adição do agente de mesoporosidade. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a quitina foi bastante efetiva na geração de mesoporosidade e macroporosidade nas amostras de ZSM-5, sintetizadas pelo método que emprega sementes como agente de cristalização

Figura 4- Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das zeólitas com diferentes teores de quitina

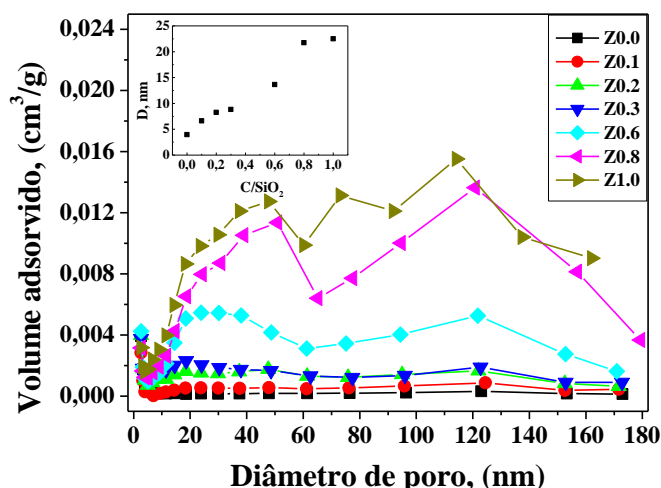


Fonte: Autores

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos para análise de BET das zeólitas ZSM-5 hierárquicas, utilizadas como suporte, e dos catalisadores obtidos pela deposição de 10% de óxido de ferro sobre o suporte. Com relação às zeólitas ZSM-5 hierárquicas, pode-se constatar que a elevação do teor de quitina incorporado ao meio reacional afetou de forma negativa a área superficial total e de microporos e de forma positiva a área superficial externa. Como a área superficial total das amostras reduziu, torna-se difícil analisar o incremento

ocorrido na área externa. Assim, foi determinado o quanto a área externa representa percentualmente da área total. Na análise destes dados é possível verificar que a amostra Z1.0 apresentou um percentual de 28% de área externa, valor 100% superior ao da amostra Z0.0, sintetizada sem a presença de agente de mesoporosidade.

Figura 5- Distribuição do tamanho de poros das ZSM-5 com diferentes teores de quitina



Fonte: Autores

Verificou-se também, que a elevação do teor de agente de mesoporosidade proporcionou um incremento no volume total de poros, que pode ser atribuído à grande elevação no volume de mesoporos, já que o volume de microporos apresentou decréscimo, comportamento esse, que pode ser observado na Figura 6. Com relação ao percentual que o volume de mesoporos representa com relação ao volume total, pode-se constatar uma elevação substancial, representando 17,1% para a amostra Z0.0 e 70,5% para a amostra Z1.0. Estes resultados mostram que a quitina foi bastante efetiva na geração de mesoporosidade nas amostras, apresentando-se mais efetiva do que o negro de fumo, empregando a mesma técnica de síntese e razões C/SiO₂ equivalentes (OLIVEIRA; et al., no prelo).

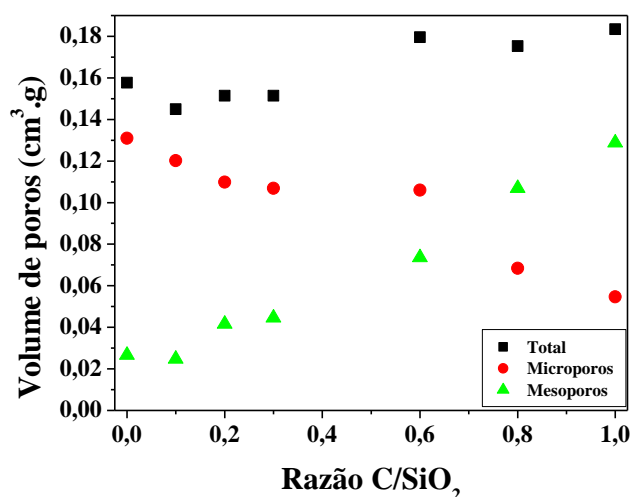
Comparativamente, a zeólita ZSM-5 hierárquica (suporte), os catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5, apresentaram redução na superfície total e de microporos, comportamento que pode ser atribuído ao bloqueio ou preenchimento dos poros por nanopartículas de óxido de ferro depositadas na superfície externa do suporte, fato semelhante ao verificado por Romero-Sáez et al., (2016), na síntese de catalisadores Fe-ZSM-5. Além disso os catalisadores apresentaram maior área superficial externa e maior percentual com relação à superfície total das amostras do que o suporte, comportamento que pode ser relacionado à grande contribuição das

nanopartículas de óxido de ferro na formação de mesoporosidade, pois este material não é microporoso e apresenta somente área superficial externa (Tabela 2).

Na Figura 7 pode-se observar que o incremento do teor de agente de mesoporosidade incorporado ao meio reacional, proporcionou a formação de zeólitas ZSM-5, com crescente tamanho médio de poros, determinado pelo método BJH. Após deposição do Fe_2O_3 , fase ativa dos catalisadores foto-Fenton, verificou-se que para as amostras sintetizadas com razões $\text{C}/\text{SiO}_2 < 0,1$ o diâmetro médio dos poros do catalisador foi superior ao do suporte, justamente o oposto verificado para amostras sintetizadas com razões $\text{C}/\text{SiO}_2 > 0,1$.

Da análise destes resultados pode-se observar que os clusters de nanopartículas de óxido de ferro, ao serem depositados sobre as zeólitas ZSM-5, ocuparam preferencialmente os espaços dos meso e macroporos, propiciando uma distribuição mais homogênea deste óxido na superfície do catalisador, e que o tamanho dos clusters formados depende do tamanho médio dos meso e macroporos presentes na estrutura do suporte. Nas amostras com baixo índice de meso/macroporosidade este fato não ocorre, fazendo com que o diâmetro médio de poros tenha pequeno aumento devido à contribuição dos grandes clusters de óxido de ferro, formados sobre a superfície do suporte.

Figura 6 - Influência das diferentes razões de C/SiO_2 no volume de poros da ZSM-5



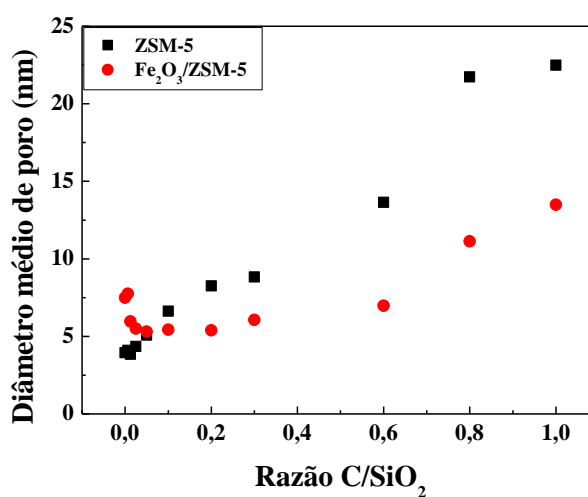
Fonte: Autores

Tabela 2- Propriedades texturais das amostras a partir das medidas de adsorção/ dessorção de N₂

Amostra	C/Si	Área (m ² g ⁻¹)			Externa (%)	Volume (cm ³ g ⁻¹)		
		S _{BET}	S _{Micro.}	S _{Ext.}		V _{Total}	V _{Micro}	V _{Meso}
Z00	0	330	282	48	14	0,158	0,131	0,027
Z01	0,1	298	259	39	13	0,145	0,120	0,025
Z02	0,2	286	237	50	17	0,151	0,110	0,042
Z03	0,3	279	230	49	17	0,151	0,107	0,045
Z06	0,6	287	228	58	20	0,180	0,106	0,074
Z08	0,8	192	147	45	23	0,175	0,068	0,107
Z10	1	164	118	46	28	0,183	0,055	0,129
Z00Fe	0	279	227	53	19	0,160	0,105	0,055
Z01Fe	0,1	276	212	64	23	0,152	0,098	0,054
Z02Fe	0,2	265	193	71	27	0,147	0,090	0,057
Z03Fe	0,3	264	192	71	27	0,152	0,089	0,063
Z06Fe	0,6	227	159	68	30	0,141	0,074	0,067
Z08Fe	0,8	182	115	67	37	0,165	0,053	0,112
Z10Fe	1	138	77	60	44	0,167	0,036	0,131
Fe ₂ O ₃	-	155	0	155	100	0,315	0	0,315

Fonte: Autor

Figura 7- Influência da razão C/SiO₂ no tamanho médio de poros, determinado pelo método BJH, das zeólitas ZSM-5 e dos catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5



Fonte: Autor

4.3.2 Avaliação catalítica

Os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ foram avaliados quanto a sua atividade na descoloração de uma solução contendo 50 mg/L do corante azo amarelo tartrazina, em reação foto-Fenton. O comportamento dos catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, com diferentes graus de mesoporosidade são apresentados na Figura 8, onde é possível constatar que a adsorção do corante, no equilíbrio, em todas as amostras ensaiadas, foi bastante baixa, ficando na faixa de 2,8 a 4,5 mg (7 e 11 mg/grama catalisador), representando 5,5 a 9% do corante inicialmente presente no meio reacional, visto que as amostras sintetizadas com teores mais elevados de quitina no meio reacional apresentaram níveis de adsorção pouco superiores.

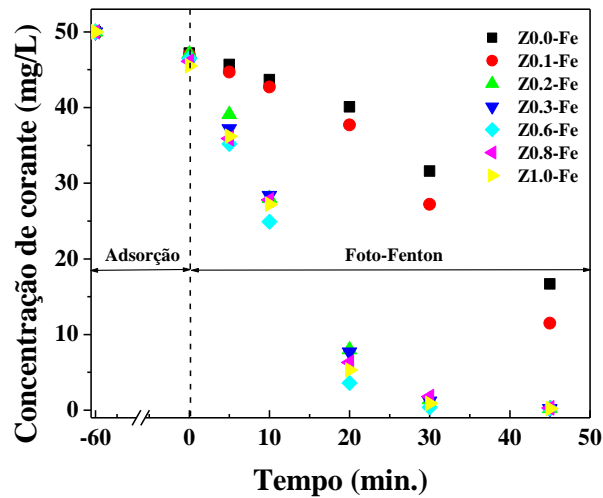
Com relação à decomposição do corante pode-se observar que as amostras sintetizadas com razão C/SiO_2 igual ou superior a 0,2, apresentaram atividade catalítica na decomposição do corante, bem superior à verificada para as amostras Z0.0Fe e Z0.1Fe. As informações da Figura 8 foram empregadas para análise da cinética da reação, em que foi possível constatar que para até 20 minutos, as reações apresentam cinética de ordem zero, com coeficiente de correlação superior a 0,992, indicando que nas condições de reação utilizadas, as concentrações de peróxido e corante não afetaram a velocidade da reação.

Na Figura 9 é possível observar que o diâmetro médio de poros, determinado pelo método BJH, afeta a constante de velocidade, K_1 (mol/L.min), que aumenta com a elevação do diâmetro de poros, passa por um máximo para $\text{C}/\text{SiO}_2 = 0,6$ e depois apresenta pequeno decréscimo. Nos resultados apresentados foi possível constatar que o diâmetro médio de poros do suporte, e conseqüentemente grau de meso/macroporosidade, afeta a forma com que o óxido de ferro, fase ativa, distribui-se sobre a superfície da zeólita ZSM-5 hierárquica. Nos catalisadores, cujos suportes possuíam maior meso/macroporosidade, o tamanho médio dos clusters de Fe_2O_2 formados, devem ser menores do que os clusters formados sobre suportes que possuem baixa mesoporosidade, fazendo com que a área externa da fase ativa e o número de sítios ativos efetivamente disponíveis para catalisar a reação de decomposição do corante seja maior na primeira situação (ZHOU et al., 2013).

Dentre as zeólitas, a sintetizada com razão $\text{C}/\text{SiO}_2 = 0,6$ foi a que proporcionou a preparação de um catalisador com maior atividade do que aqueles preparados com suportes que apresentavam maior meso/macroporosidade. Tal comportamento se deve, provavelmente, ao fato de que o tamanho médio dos cluster da fase ativa do catalisador sejam menores, proporcionando a formação de catalisadores mais ativos, pois suportes com diâmetro de poros muito elevado permitem a formação de clusters de maior tamanho, fazendo com que o número

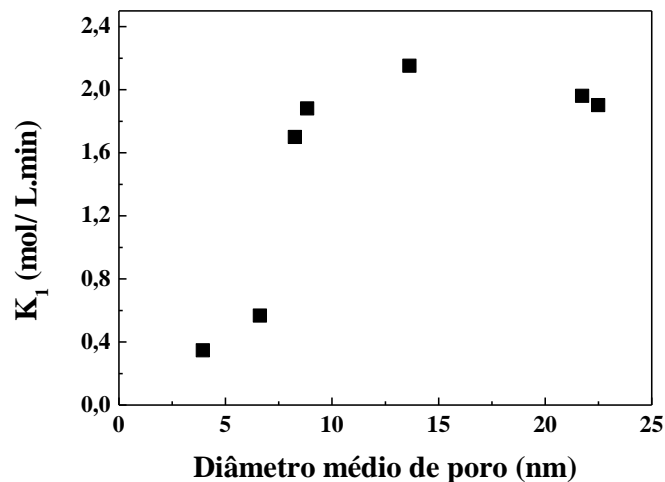
de sítios ativos disponíveis para reação seja diminuído. Tendo em vista que a geração de radicais HO^\bullet ocorrem nos sítios catalíticos presente na superfície da zeólita, a melhor dispersão destepromovera uma maior velocidade com que o composto orgânico será oxidado (SASHKINA et al., 2013).

Figura 8- Concentração do corante em função do tempo na avaliação de diferentes catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ em reação foto- Fenton. Condições de reação $\text{H}_2\text{O}_2/\Sigma$ oxidáveis= 2, massa de catalisador= 0,4 g/L, $\text{pH}=2,7$. Temperatura ambiente



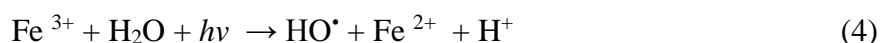
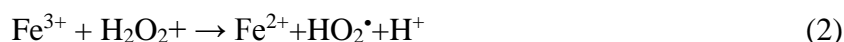
Fonte: Autores

Figura 9- Influência do diâmetro médio de poros na constante de velocidade K_1 , de catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ em sistema foto- Fenton. Condições de reação $\text{H}_2\text{O}_2/\Sigma$ oxidáveis= 2, massa de catalisador= 0,4 g/L, $\text{pH}=2,7$. Temperatura ambiente.



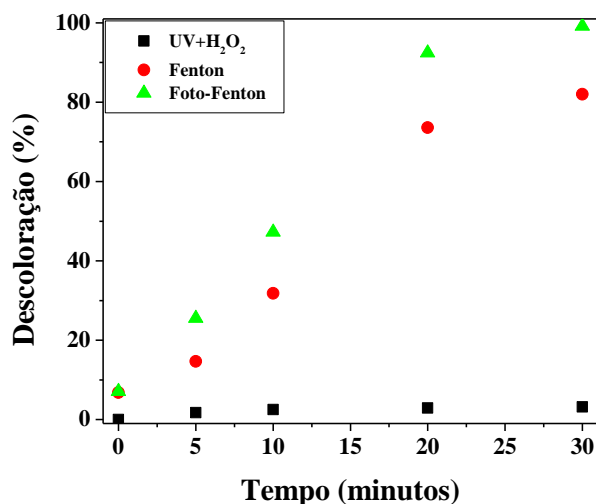
Fonte: Autores

A fim de avaliar a influência da radiação utilizada nos ensaios, um experimento foi realizado na ausência desta no meio reacional, denominado de Fenton convencional, sendo realizado também ensaio em branco onde o catalisador não foi adicionado, mantidas as demais condições do sistema foto-Fenton (UV/H₂O₂). O catalisador empregado nestes ensaios foi o Z0.6Fe, que apresentou melhor desempenho nos ensaios anteriores. Os resultados são apresentados na Figura 10, em que se pode verificar que o ensaio realizado na ausência de catalisador (UV/H₂O₂), não apresentou remoção da cor significativa, convertendo somente 4 % após 30 minutos de reação. Já a remoção da cor pelo processo Fenton não foi total, atingindo 82% de remoção nos mesmos 30 minutos de reação, resultado inferior ao verificado nos ensaios realizados no processo foto-Fenton, no qual a conversão foi de 100 % para o mesmo período de reação. A menor remoção verificada para o sistema Fenton, decorre da menor quantidade de radicais HO• gerados na reação Fenton (equações 1-2), comparativamente a reação foto-Fenton, na presença de radiação UV, em que a taxa de degradação da reação é aumentada pela foto-redução Fe³⁺ (equação 4), a qual gera um radical HO• adicional e regenera o Fe²⁺ (GONZALEZ-OLMOS et al., 2012).



Kavitha e Palanivelu (2004) examinaram a presença de Fe²⁺, gerados nos processos foto-Fenton e Fenton através da medição destes em diferentes intervalos de tempo. Os autores identificaram que no processo Fenton, a concentração de Fe²⁺ diminuiu com o tempo, devido à conversão de íon ferroso em íon férrico, durante a reação de oxidação. Já na reação foto-Fenton, o que ocorre é o aumento na concentração de Fe²⁺ conforme progresso da reação, o que consequentemente implica na maior geração de radicais HO• em relação ao processo de Fenton.

Figura10- Comparação da eficiência de descoloração nos ensaios Fenton, foto-Fenton e branco. Condições de reação H_2O_2/Σ oxidáveis= 2, massa de catalisador= 0,4 g/L, pH= 2,7. Temperatura ambiente



Fonte: Autores

3.3.3 Reutilização do catalisador e lixiviação do ferro

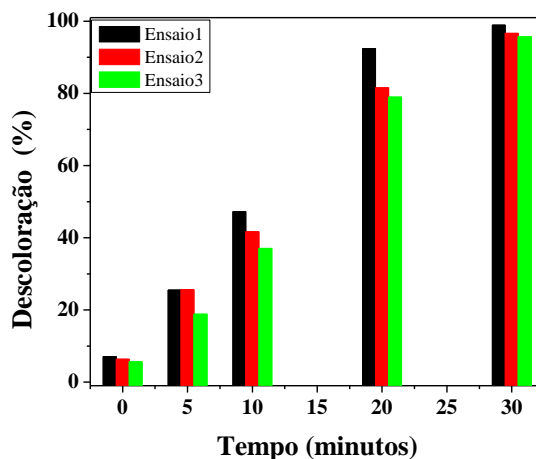
A desativação dos catalisadores onde o ferro está na forma de óxidos insolúveis, suportados ou não, devido principalmente à lixiviação do ferro, é um dos principais problemas na aplicação destes catalisadores, assim, testes de reuso do catalisador e quantificação do teor de ferro lixiviado são necessários.

Dessa forma, testes de reuso do catalisador foram feitos em três ensaios consecutivos para avaliar a desativação do catalisador Z0.6Fe, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 11, em que se pode observar que ocorre uma pequena redução na atividade e na reutilização do catalisador, que comparativamente ao primeiro ensaio em 30 minutos de reação, foi de 4,3% e 8,0%, para a primeira e segunda reutilização, respectivamente. Os valores são satisfatórios, pois a quantidade de catalisador a ser reposta para manutenção da atividade inicial, após cada utilização é relativamente baixa. A pequena queda na eficiência apresentada pode ser atribuída à lixiviação do ferro suportado sobre a zeólita ZSM-5.

Através de análise por absorção atômica, foi determinada a quantidade de ferro lixiviado, sendo de 5,7 mg/L, 4,8 mg/L e 5,1 mg/L para o primeiro, segundo e terceiro ensaios, representando aproximadamente 17% do ferro inicialmente presente na amostra. Como pode se verificar, os teores de ferro ficaram próximos de 5mg/L em todos os ensaios. De acordo com a resolução CONAMA 430 (2011), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de

efluentes, a concentração máxima de ferro permitida é de 15 mg/L, assim os valores de lixiviação do ferro encontrados neste trabalho estão de acordo com a norma brasileira.

Figura 11 - Eficiência na descoloração após três ensaios consecutivos do catalisador Z0.6Fe



Fonte: Autores

4.4 CONCLUSÃO

A quitina, material de baixo custo e abundante, incorporada ao gel de síntese, empregando sementes e baixos teores de hidróxido de tetrapropilamônio, mostrou-se um ótimo material para produção de zeólitas ZSM-5 hierárquicas, sendo que a razão C/SiO₂ afetou o diâmetro médio de poros das zeólitas, com elevação no volume de mesoporos em detrimento de microporos.

A elevação no percentual de quitina ou razão C/SiO₂ no gel de síntese das zeólitas ZSM-5, acarretou em redução na cristalinidade e área específica total do material final.

A zeólita ZSM-5 hierárquica mostrou-se um bom suporte para a produção de catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5, através da deposição de nanopartículas de óxido de ferro por impregnação, onde constatou-se que o tamanho médio dos clusters de Fe₂O₃ é afetado pelo diâmetro médio de poros do suporte.

Os catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5, obtidos pela deposição de 10% de Fe₂O₃, mostraram-se bastante efetivos na remoção da cor de solução contendo o azo corante amarelo tartrazina, obtendo-se conversão total de 50 mg/L, empregando 0,4 g/L de catalisador e concentração de peróxido duas vezes superior à estequiométrica, necessária para decompor os elementos

oxidáveis desta molécula, após 30 minutos de reação. Foi constatado que o diâmetro de poros da zeólita ZSM-5 hierárquica, empregada como suporte, afetou a atividade do catalisador, sendo observado um máximo de atividade para o suporte obtido com razão $C/SiO_2=0,6$, atribuído ao menor diâmetro dos clusters da fase ativa, formados no processo de impregnação úmida.

Em testes de estabilidade onde o mesmo catalisador foi utilizado, constatou-se que a queda de atividade após três ensaios foi de 8% para 30 minutos de reação, sendo esta queda de atividade atribuída a lixiviação do óxido de ferro depositado sobre o suporte. As concentrações de ferro lixiviadas na solução final foram inferiores ao que preconiza a legislação ambiental brasileira.

REFERÊNCIAS

CHAKINALA, A. G.; BREMNER, D. H.; GOGATE, P. R.; NAMKUNG, K. C.; BURGESS, A. E. Multivariate analysis of phenol mineralisation by combined hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, p. 11-18, 2008.

CHANG, S.S.; CLAIR, D. B.; RUELLE, J.; BEAUCHÊNE, J.; RENZO, F. D.; QUIGNARD, F.; ZHAO, G.J.; YAMAMOTO, H.; GRIL, J. Mesoporosity as a new parameter for understanding tension stress generation in trees. **Journal of Experimental Botany**, v. 60, no. 11, p. 3023-3030, 2009.

CHEN, A.; MA, X.; SUN, H. Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 568–575, 2008.

CHU, L.; WANG J.; DONG J.; HAIYANG L.; SUN, X. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 86, n. 4, p. 409- 414, 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em:

http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO L. A. A. Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 6862–6868, 2012.

DRUMM, F. C.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L. Otimização do processo de decomposição de azo corante em sistema foto-Fenton empregando catalisador $Fe_2O_3/ZSM-5$ hierárquico. No prelo.

- GAO, Y.; WU, G.; MA, F.; LIU, C.; JIANG, F.; WANG, Y.; WANG, A. Modified seeding method for preparing hierarchical nanocrystalline ZSM-5 catalysts for methanol aromatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.226, p. 251–259, 2016.
- GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-A review. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3-4, p. 182–192, 2010.
- GONZALEZ-OLMOS, R.; MARTIN, M. J.; GEORGI, A.; KOPINKE, F. D.; OLLER, I.; MALATO, S. Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 51–58, 2012.
- GUO, Y. P.; WANG, H. J.; GUO, Y. J.; GUO, L. H.; CHU, L. F.; GUO, C. X. Fabrication and characterization of hierarchical ZSM-5 zeolites by using organosilanes as additives. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 391-400, 2011.
- KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v.55, n. 9, p. 1235-1243, 2004.
- LAM, Y. L.; GORNE, J.; WASSERMAN, R.; FERREIRA, J. C. M.; SILVA, J.; STAMIREZ, D. **Nucleating Gel, Process for its preparation, and its use in the synthesis of MFI-TYPE Zeolite**. C01B 39/40, C01B 39/04.n° WO2006-087337, 2006.
- LIA, L.; MENGA, Q.; WENA, J.; WANG, J.; TUA, G.; XUA, C.; ZHANG, F.; ZHONG, Y.; ZHUA, W.; XIAO, Q. Improved performance of hierarchical Fe-ZSM-5 in the direct oxidation of benzene to phenol by N₂O. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.227, p. 252–257, 2016.
- MIAO, Z.; TAO, S.; WANG, Y.; YU, Y.; MENG, C.; AN, Y. Hierarchically porous silica as an efficient catalyst carrier for high performance vis-light assisted Fenton degradation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 176, p. 178-185, 2013.
- MÖLLER, K.; BEIN, T. Mesoporosity- A new dimension for zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 3.689-3.707, 2013.
- OLIVEIRA, J. S.; DRUMM, F. C.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTO, E. L.; JAHN, S. L. Preparação do sistema Fe₂O₃/ZSM-5 para uso como catalisador na reação foto-Fenton. **Cerâmica**, v.62, p. 281-287, 2016.
- OLIVEIRA, J. S.; MAZUTTI, M. A.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; FOLETTO, E. L.; JAHN, S. L. Preparation of Mesoporous Fe₂O₃-Supported ZSM-5 Zeolites by Carbon-Templating and their Evaluation as Photo-Fenton Catalysts to Degrade Organic Pollutant. **Materials Research**, no prelo.
- OANCEA, P.; MELTZER, V. Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous medium. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.44, n. 6, p. 990–994, 2013.

PAVLAČKOVÁ, Z.; KOŠOVÁ, G.; ŽILKOVÁ, N.; ZUKAL, A.; ČEJKA, J. Formation of Mesopores in ZSM-5 by Carbon Templating. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 162, p. 905-912, 2006.

QI, G.; YANG, R. T. Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over Fe/ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, p. 25–33, 2005.

QUEIRÓS, S.; MORAIS, V.; RODRIGUES, C. S. D.; MALDONADO-HODAR, F. J.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 235-245, 2015.

ROMERO-SÁEZ, M.; DIVAKAR, D.; ARANZABAL, A.; GONZÁLEZ-VELASCO, J.R.; GONZÁLEZ-MARCOS, J.A. Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-ZSM-5: Influence of the preparation method on the iron species and the catalytic behavior. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p.210-218, 2016.

SASHKINA, K. A.; LABKO, V. S.; RUDINA, N. A.; PARMON, V. N.; PARKHOMCHUK, E. V. Hierarchical zeolite FeZSM-5 as a heterogeneous Fenton-type catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 299, p. 44– 52, 2013.

SACHSE, A.; HULEA, V.; KOSTOV, K. L.; BELAMIE, E.; ALONSO, B. Improved silica-titania catalysts by chitin biotemplating. **Catalysis Science & Technology**, v.5, p. 415–427, 2015.

SHISHKIN, A.; CARLSSON, P.; HÄRELIND, H.; SKOGLUNDH, M. Effect of Preparation Procedure on the Catalytic Properties of Fe-ZSM-5 as SCR Catalyst. **Topics in Catalysis**, v.56, n. 9, p.567-575, 2013.

SOON, A. N.; HAMEED, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, p.1–16, 2011.

THOMMES, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous. **Materials Chemie Ingenieur Technik** v. 82, n.7, p.1059-1073, 2010.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. **Elsevier**, 2001.

VAFI, L.; KARIMZADEH, R. A novel method for enhancing the stability of ZSM-5 zeolites used for catalytic cracking of LPG: Catalyst modification by dealumination and subsequent silicon loading. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 4, p. 628-635, 2016.

ZAMORA, R. M. R.; PEREZ A. A. M.; SCHOUWENAARS, R. **Process for producing a fenton-type nanocatalyst of iron oxide nanoparticles supported in porous materials for the oxidation of pollutants present in water**. In: AUTONOMA, UMN (Ed.). MX2012000450, 2013.

WANG, W.; ZHOU, M.; MAO, Q.; YUE, J.; WANG, X. Novel NaY zeolite-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient heterogeneous Fenton catalyst. **Catalysis Communications**, v.11, n. 11 , p. 937-941, 2010.

YAMAN, C.; GÜNDÜZ, G. A parametric study on the decolorization and mineralization of C.I. Reactive Red 141 in water by heterogeneous Fenton-like oxidation over FeZSM-5 zeolite. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 13, n.7, p. 1- 12, 2015.

ZHOU, X.; CUI, X.; CHEN, H.; ZHU, Y.; SONG, Y.; SHI, J. A facile synthesis of iron functionalized hierarchically porous ZSM-5 and its visible-light photocatalytic degradation of organic pollutants. **Dalton Transactions**, v. 42, 890–893, 2013.

5 DISCUSSÃO

Os artigos apresentados neste trabalho referem-se à avaliação da zeólita ZSM-5 com porosidade hierárquica como suporte de nanopartículas de óxido de ferro, e seu emprego como catalisador na degradação do corante Amarelo Tartrazina em reação foto-Fenton.

As zeólitas utilizadas nos dois artigos, foram sintetizadas através de síntese hidrotérmica, utilizando gel nucleante como agente direcionador da estrutura MFI, e quitina como molde rígido na forma de pó para geração de mesoporosidade adicional, na estrutura microporosa da zeólita. A utilização do gel nucleante na síntese proporcionou a formação de um material cristalino, com baixa utilização de hidróxido de tetrapropilamônio, fazendo com que essa técnica de preparação tenha menor custo, comparativamente a técnica convencional. O uso da quitina como molde de mesoporos nas zeólitas, até então não relatada, se mostrou efetiva na geração de meso e macroporos, sendo de fácil emprego. A deposição da fase ativa sobre os suportes, para preparação dos catalisadores, se deu através da técnica de impregnação.

O primeiro artigo apresentado neste trabalho, avalia e otimiza a descoloração de solução com 50 mg/L do corante Amarelo Tartrazina, utilizando o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ hierárquico sintetizado com razão de $\text{C}/\text{SiO}_2=0,6$. Para otimização do processo, os parâmetros pH, quantidade de catalisador, assim como razão de $\text{H}_2\text{O}_2/\Sigma\text{Mineralizáveis}$, foram estudados com emprego da Metodologia de Superfície de Resposta, através de um DCCR, 2³. As faixas estudadas de pH foram entre 2 e 4, devido a estas serem consideradas ótimas na literatura, o catalisador foi testado em baixas quantidades, de 0,05 até 0,45 g/L, e as concentrações de peróxido de hidrogênio colocadas na reação, foram determinadas levando em consideração a razão molar estequiométrica para total mineralização do corante em água e CO_2 , partindo de 1, razão estequiométrica, até 5 vezes este valor. Os resultados encontrados no planejamento indicaram que a concentração de peróxido de hidrogênio não se mostrou significativa na faixa estudada, apresentando melhor desempenho na descoloração quando a concentração foi de 2 vezes a quantidade estequiométrica. Com relação ao pH constatou-se que o melhor remoção da cor ocorreu para valores na faixa de 2,5 –3. Com relação a massa de catalisador adicionado ao meio reacional constatou-se que as melhores faixa ficaram entre 0,37 -0,45 g/L. As condições otimizadas para maior remoção da cor foram pH: 2,7, massa de catalisador: 0,4 g/L e $\text{H}_2\text{O}_2/\Sigma\text{Mineralizáveis}$: 2, condição na qual a descoloração é próxima a 100% em 30 minutos de reação. O modelo gerado no trabalho, apresentou-se altamente preditivo, com coeficiente de regressão de 0,87 e significativo, conforme valores do teste F. A lixiviação do ferro do catalisador nos ensaios realizados se mostrou drasticamente afetada pelo pH, a qual aumentou

conforme a diminuição deste, porém não foi observado contribuição do ferro em solução na reação, sendo nula a remoção da cor no ensaio com maior quantidade de ferro lixiviado.

Ao comparar a influência do suporte e de sua estrutura na atividade catalítica, verificou-se uma remoção da cor, aproximadamente de 10%, 33% e 100% para Fe_2O_3 não suportado, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ convencional e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ hierárquico, respectivamente, podendo concluir que a utilização do suporte promove uma maior dispersão da fase ativa, do que a utilização de aglomerados de óxido de ferro puro, assim como, a estrutura micro-meso e macroporosa do catalisador hierárquico, fornece mais locais para ancoragem e distribuição das nanopartículas de óxido de ferro. Estes resultados vão ao encontro da caracterização realizada nos catalisadores por micrografia, os quais indicam que o óxido de ferro suportado na zeólita, sintetizada sem agente de mesoporosidade, aglomerou-se nas arestas geradas pela aproximação das partículas dos cristais, e nas irregularidades encontradas na superfície, não ficando distribuídas homoganeamente, e em maiores tamanhos, diferentemente do encontrado na micrografia do suporte hierárquico, onde uma melhor distribuição e menor tamanho de cluster de óxido de ferro na sua superfície foi encontrada, devido a melhor ancoragem na ampla porosidade da zeólita, resultando num catalisador com maior quantidade de sítios ativos dispersos no suporte disponíveis para decomposição catalítica do H_2O_2 .

No artigo 2, foram sintetizadas zeólitas ZSM-5 hierárquicas, com diferentes faixas de micro/meso/macroporosidade através da inclusão de diferentes teores de pó de quitina no gel de síntese, com intuito de gerar maior mesoporosidade e assim proporcionar condições para uma melhor dispersão do óxido de ferro sobre o suporte. Constatou-se por meio das análises de adsorção e dessorção de N_2 das zeólitas, que a crescente introdução do agente de mesoporosidade, foi efetiva tanto na formação de mesoporos, como de macroporos, com ampla faixa de distribuição, onde o aumento das razões C/SiO_2 no gel de síntese, promoveram uma elevação no tamanho médio de poros das zeólitas. Após a impregnação da fase ativa nas zeólitas, os catalisadores com alto índice de poros, apresentaram menor tamanho médio de poros quando comparados aos valores iniciais do suporte, devido as nanopartículas de Fe_2O_3 ocuparem os meso e macroporos do suporte, ficando melhor dispersa no material, sendo que para os catalisadores com pequena porosidade, efeito contrário foi observado, onde um pequeno aumento no tamanho médio de poros foi gerado em comparação ao suporte, devido a contribuição dos aglomerados de Fe_2O_3 , na superfície do suporte microporoso.

Os catalisadores obtidos, impregnados com teor de 10% de óxido de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$), foram avaliados quanto a sua atividade na decomposição de solução contendo 50 mg/L do corante Amarelo Tartrazina, em reação foto-Fenton, os ensaios realizados indicam que o óxido

de ferro impregnado em suportes com maior hierarquia de poros resultaram numa maior atividade na decomposição do corante, quando comparados a estes impregnados em materiais com menor porosidade (microporoso). A melhora no desempenho pode ser atribuída a melhor distribuição do óxido de ferro, ao maior tamanho de poros das zeólitas, sendo que o catalisador com melhor desempenho na atividade catalítica de remoção do corante foi o sintetizado com razão $C/SiO_2=0,6$, promovendo total remoção do corante em 30 minutos. Os catalisadores com razões C/SiO_2 acima deste valor, apresentaram leve decaimento na atividade. Este efeito pode ser atribuído ao fato de que o tamanho médio dos cluster formados nos poros do catalisador, com razão $C/SiO_2=0,6$, são menores do que os formados nos catalisadores com tamanho de poros mais elevados, pois um elevado tamanho de poros pode proporcionar maior tamanho de aglomerados de Fe_2O_3 nos poros, diminuindo os locais de sítios ativos no suporte.

Ensaio realizado com o catalisador de razão $C/SiO_2=0,6$, na ausência de luz UV, foram menos efetivos na descoloração da solução, removendo 82 %, enquanto na presença desta a remoção foi total no tempo de 30 minutos. O catalisador com melhor desempenho foi testado em três ciclos consecutivos da reação, apresentando pequena queda na atividade catalítica, mostrando-se altamente ativo.

6 CONCLUSÃO GERAL

Entre as principais conclusões obtidas no desenvolvimento dos dois artigos apresentados neste trabalho, evidenciam se:

O uso da quitina como molde sólido, através de sua inserção no gel de síntese das zeólitas, foi efetivo no aumento da porosidade destas, resultando em materiais com elevada distribuição de tamanho de meso e macroporos.

O aumento dos teores de quitina na síntese das zeólitas, resultou na diminuição da cristalinidade do material.

A atividade do óxido de ferro puro foi inferior a este impregnado sobre zeólitas ZSM-5, as quais apresentaram atividade catalítica superior na degradação do corante em reação foto-Fenton.

Os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ com porosidade hierárquica, provaram ser mais efetivos na decomposição do corante Amarelo Tartrazina, do que o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ convencional, devido a maior formação de pontos de ancoragem para as nanopartículas de Fe_2O_3 em sua superfície meso-macroporosa, promovendo uma maior distribuição e menor tamanho de aglomerados, resultando num catalisador com maior quantidade de sítios ativos.

A metodologia de superfície de resposta, utilizando os ensaios realizados no planejamento experimental, foi efetiva na determinação das melhores condições de reação, para total descoloração da solução. Assim como na obtenção do modelo que descreve a reação, o qual prediz de maneira satisfatória os resultados experimentais com aproximadamente 87% de precisão.

A lixiviação do ferro do catalisador para a solução se mostrou altamente dependente dos valores de pH no meio reacional, onde uma alta quantidade de ferro foi lixiviada conforme diminuição do pH.

O tempo de reação de 30 minutos, foi suficiente para uma completa remoção da cor da solução contendo corante, nas condições de reação otimizadas, porém promoveu só 26% da mineralização do COT, sendo necessário tempo de reação maior, para completa mineralização do corante em água e CO_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEKSIĆ, M.; KUŠIĆ, H.; KOPRIVANAC, N.; LESZCZYNSKA, D.; BOŽIĆ, L. A. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water- The application of zeolite assisted AOPs. **Desalination**, v. 257, n. 1-3, p. 22-29, 2010.

AMORIM, C. C.; LEAO, M. M. M.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes Processos Oxidativos Avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n.4, p. 543-550, 2009.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPAS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água**, v. 11 n. 2, 2016.

ARAÚJO F. V. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008.183 f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

AZMI, N. H. M.; AYODELE, O. B.; VADIVELU, V. M.; ASIF, M.; HAMEED, B.H. Fe-modified local clay as effective and reusable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the decolorization of Acid Green 25. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1459-1467, 2014.

AZIZ, A.; KIM, S.; KIM, K. S. Fe/ZSM-5 zeolites for organic-pollutant removal in the gas phase: Effect of the iron source and loading. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3.033-3.040, 2016.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Chemical Engineering Ambiental** v. 2, n.1, p. 557-572, 2014.

BENINCÁ, C. **Degradação do corante alimentício ponceau 4r e tratamento de efluente de uma indústria de alimentos utilizando processos oxidativos avançados**. 2012. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2012.

BOKARÉ, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p.121-135, 2014.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n.1, p.114-122, 2008

CAMPANATI, M.; FORNASARI, V.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n.4, p. 299-314, 2003.

CHAKINALA, A. G.; BREMNER, D. H.; GOGATE, P. R.; NAMKUNG, K. C.; BURGESS, A. E. Multivariate analysis of phenol mineralisation by combined hydrodynamic cavitation

and heterogeneous advanced Fenton processing. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, p. 11-18, 2008.

CHEN, A.; MA, X.; SUN, H. Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 568–575, 2008.

CHO, H. S.; RYOO, R. Synthesis of ordered mesoporous MFI zeolite using CMK carbon templates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 107-112, 2012.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.

CHU, L.; WANG J.; DONG J.; HAIYANG L.; SUN, X. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 86, n. 4, p. 409- 414, 2012.

COELHO J. V. **Síntese de catalisadores baseados em silicatos mesoporosos contendo ferro ou nióbio para uso em sistemas catalíticos heterogêneos**. 2013. 95 f. Tese (Doutorado em Ciências- Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em:
http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf

DENG, Z.; ZHANG, Y.; ZHU, K.; QIAN, G.; ZHOU, X. Carbon nanotubes as transient inhibitors in steam-assisted crystallization of hierarchical ZSM-5 zeolites. **Materials Letters**, v. 159, p. 466-469, 2015.

DONG, A.; WANG, Y.; TANG, Y.; REN, N.; ZHANG, Y.; YUE, Y.; GAO, Z. Zeolitic Tissue Through Wood Cell Templating. **Advanced Materials**, v. 14, n.12, p. 926-929, 2002.

DÜKKANCI, M.; GÜNDÜZ, G.; YILMAZ, S.; YAMAN, Y. C.; PRIKHOD'KO, R. V.; STOLYAROVA, I. V. Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.95, n. 3-4, p. 270-278, 2010.

ELSELLAMI, L.; CHARTRON, V.; VOCANSON, F.; CONCHON, P.; FELIX, C.; GUILLARD, C.; RETAILLEAU, L.; HOUAS, A. Coupling process between solid-liquid P á g i n a extraction of amino acids by calixarenes and photocatalytic degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1195-1200, 2009.

FARRE M. J., MALDONADO M. I., GERNJAK W., OLLER I., MALATO S., DOMENECH X. e PERAL J. Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale. **Chemosphere**, v. 72, n. 4, p. 622-629, 2008.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of chemical Society**, v. 65, p. 899-910, 1984.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-A review. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3-4, p. 182–192, 2010.

GODOY, H.T.; PRADO, M. A. Determinação de corantes artificiais por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em pó para gelatina. **Química Nova**, v. 27, p. 22-26, 2004.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501–551, 2004.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, nº.1, p. 131-142, 2013.

GUPTA V. K.; JAIN R.; NAYAK, A.; AGARWAL S. Meenakshi Removal of the hazardous dye- Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 5, p. 1062-1067, 2011.

HARTMANN, M.; KULLMANN, S.; KELLER, H. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. **Journal Materials Chemistry**, v. 20, p. 9002-9017, 2010.

HASSAN, H.; HAMEED, B. H. Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 912-918, 2011.

JIN, J.; ZHANG, X.; LI, Y.; LI, H.; WU, W.; CUI, Y.; CHEN, Q.; LI, L.; GU, J.; ZHAO, W.; SHI, J. A Simple Route to Synthesize Mesoporous ZSM-5 Templated by Ammonium-Modified Chitosan. **Chemistry-A European Journal**, v.18, n. 51, p. 16549-16555, 2012.

KASIRI, M. B.; ALEBOYEH, H.; ALEBOYEH, A. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 1-2 p. 9-15, 2008.

KASIRI, M. B.; ALEBOYEH, H.; ALEBOYEH, A. Mineralization of C.I. acid red 14 azo dye by UV/Fe-ZSM5/H₂O₂ process. **Environmental Technology**, v. 31, n. 2, p. 165–173, 2010.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v.35, n. 2, p. 402-417, 2009.

KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., SELANEC, I. Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. **Chemosphere**, v.65, n. 1, p. 65-73, 2006.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v.71, n.3, p. 236-244, 2006.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n.º. 6, p. 885-892, 2001.

MAHAMUNI N. N.; ADEWUYI Y. G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 6, p. 990-1003, 2010.

MARCELINO, R. B. P.; FRADE, P. R.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. **Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: Atuação do grupo de pesquisas POA Control da UFMG.** Revista UFMG, Belo Horizonte, v. 20, n. 2, p. 358-383. 2013.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33 n.2, p. 384-388, 2010.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; NETO, J. M. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.16, n.3, p. 261-270, 2011.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita zsm-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 45-48, 2007

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; BASHA, C. A. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1-2, p. 644-651, 2007.

MOLINER, M. Direct synthesis of functional zeolitic materials. **Materials Science**, v. 2012, p. 1-24, 2012.

MÖLLER, K.; BEIN, T. Mesoporosity- A new dimension for zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 3.689-3.707, 2013

MUTHUVEL, I.; SWAMINATHAN, M. Photoassisted Fenton mineralization of Acid Violet 7 by heterogeneous Fe(III)-Al₂SO₃ catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 981-986, 2007.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n.1-2, p. 1-26, 2010.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.161, n.1, p. 87-93, 2003.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic fenton's peroxidation as a advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n.1-3, p. 33- 50, 2003.

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. **RSC Advances**, v. 5, n.40, p. 552.577, 2015.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R, Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**, v. 299, p. 1-15, 2012.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n.4, p. 2099- 2132, 2013.

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

OANCEA, P.; MELTZER, V. Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous medium. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.44, n. 6, p. 990–994, 2013.

PAL, N.; BHAUMIK, A. Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.189-190, p. 21-41, 2013.

PAROLIN, F. **Estudo, otimização e aplicação de microondas acoplado ao processo oxidativo avançado H₂O₂/UV na degradação da tartrazina**. 2011. 69 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.47, n. 4, p. 219–256, 2004.

POURAN, S. R.; AZIZ, A.R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53–69, 2015.

PIGNATELLO, J. J.; ESTHER OLIVERO, S. B.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

QUEIRÓS, S.; MORAIS, V.; RODRIGUES, C. S. D.; MALDONADO-HODAR, F. J.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 235-245, 2015.

RAMIREZ, J. H.; MALDONADO-HODAR, F. J.; PÉREZ-CADENAS, A. F.; MORENO-CASTILLA, C.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 3-4, p. 312-323, 2007.

ROCHA, E. M. R.; VILAR, V. J. P.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R. LaSOON, A. N.; HAMEED, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in

aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination* v.269 p.1–16, 2011. ndfill leachate treatment by solar-driven AOPs. **Solar Energy**, v. 85, n.1, p.46-56, 2011.

SACHSE, A.; WUTTKE, C.; DÍAZ, U.; SOUZA, M. O. Mesoporous Y zeolite through ionic liquid based surfactant templating. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 217, p. 81–86, 2015a.

SACHSE, A.; HULEA, V.; KOSTOV, K. L.; BELAMIE, E.; ALONSO, B. Improved silica–titania catalysts by chitin biotemplating. **Catalysis Science & Technology**, v.5, p. 415–427, 2015b.

SADOWSKA, K.; A. WACHA, A.; Z. OLEJNICZAKB, Z.; KUŚTROWSKIA,P.; DATKAA, J. Hierarchic zeolites: Zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.167, p. 82–88, 2013.

SASHKINA, K. A.; LABKO, V. S.; RUDINA, N. A.; PARMON, V. N.; PARKHOMCHUK, E. V. Hierarchical zeolite FeZSM-5 as a heterogeneous Fenton-type catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 299, p. 44-52, 2013.

SCHENK, M.; SMIT, B.; MAESEN, T. L. M.; VLUGT, T. J. H. Molecular simulations of the adsorption of cycloalkanes in MFI type silica. **Physical chemistry chemical physics**, v. 7, n.13, p. 2622- 2628, 2005

SHAMS-GHAHFAROKHI, Z.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. As-synthesized ZSM-5 zeolite as a suitable support for increasing the photoactivity of semiconductors in a typical photodegradation process. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 265–275, 2015.

SOON, A. N.; HAMEED, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, p.1–16, 2011.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 96-105, 2013.

SUAREZ, L.; DONG, H.; PULGARIN, C.; SANJINES, R.; QIANG, Z.; KIWI, J. Innovative photo-Fenton catalysis by PE-FeOx films leading to methylene blue (MB) degradation: Kinetics, surface properties and mechanism. **Applied Catalysis A: General**, v. 519, p. 68-77, 2016.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1535-1544, 2003.

SUZUKI, H., ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. **Journal of Water Process Engineering**, v.7, p. 54-60, 2015.

TEKBAS, M.; YATMAZ, H. C.; BEKTAS, N. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 594 -602, 2008.

VALCÁRCEL, Y.; MARTÍNEZ, F.; GONZALEZ-ALONSO, S.; SEGURA, Y.; CATALÁ, M.; MOLINA, R.; MONTERO-RUBIO, J. C.; MASTROIANNI, N.; ALDA, M. L.; POSTIGO, C.; BARCELO, D. Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus River basin: heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation. **Environment International**, v.41, p. 35-43, 2012.

VARGAS, A. M. M; CAZETTA, A. L.; MARTINS, A. C.; MORAES, J. C. G.; GARCIA, E. E.; GAUZE, G. F.; COSTA, G. F.; ALMEIDA, V. C. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. **Chemical Engineering Journal**, v.181-182, p. 243-250, 2012.

VERBOEKEND, D.; VILE, G.; PEREZ-RAMIREZ, J. Mesopore formation in γ and β zeolites by base leaching: Selection criteria and optimization of pore directing agents. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 6, p. 3123–3132, 2012.

VERMA, A. K.; DASH, R.R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/ flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n.1, p. 154–168, 2012.

VERNIMMEN, J. MEYNEN, V.; FRESCO, P. Synthesis and catalytic applications of combined zeolitic/mesoporous materials. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 2, p. 785-801, 2011.

VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. C. E. Espectrofotometria derivativa: uma estratégia simples para a determinação simultânea de corantes em alimentos. **Química Nova**, v.29 n.2, p. 230-233, 2006.

WHITE, R. J.; LUQUE, R.; BUDARIN, V. L.; CLARK, J. H. ; MACQUARRIE, D. J. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 481-494, 2009.

YAMANE, C.; GÜNDÜZ, G. A parametric study on the decolorization and mineralization of C.I. Reactive Red 141 in water by heterogeneous Fenton-like oxidation over FeZSM-5 zeolite. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 13, n. 7, p. 1- 12, 2015.

YAMJALA, K.; NAINAR M. S.; RAMISETTI, N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review. **Food Chemistry**, v. 192, p. 813-82, 2016.

ZHANG, K.; OSTRAT, M. L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. **Catalysis Today**, v. 264, p. 3-15, 2016.

ZHANG, B.; DAVIS, S. A.; MANN, E. S. Starch Gel Templating of Spongelike Macroporous Silicalite Monoliths and Mesoporous Films. **Chemistry of Materials**, v.14, p.1369-1375, 2002.

ZHOU, X.; CUI, X.; CHEN, H. ZHU, Y.; SONG, Y.; SHI, J. A facile synthesis of iron functionalized hierarchically porous ZSM-5 and its visible-light photocatalytic degradation of organic pollutants, **Dalton Transactions**, v.42, p. 890–893, 2013