

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

Jivago Schumacher de Oliveira

**AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADO EM
ZEÓLITA MESOPOROSA EM SISTEMA FOTO-FENTON**

Santa Maria, RS
2016

Jivago Schumacher de Oliveira

**AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADO EM ZEÓLITA
MESOPOROSA EM SISTEMA FOTO-FENTON**

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

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn

Santa Maria, RS
2016

Jivago Schumacher de Oliveira

**AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADO EM ZEÓLITA
MESOPOROSA EM SISTEMA FOTO-FENTON**

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

Aprovado em 8 de março de 2016:

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

Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)

Rodrigo Fernando Santos Salazar, Dr. (UNIFRA)

Santa Maria, RS
2016

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus familiares, em especial meus pais, José Quevedo de Oliveira e Leila I. Schumacher de Oliveira, pelo carinho e apoio.

Aos colegas do mestrado pelos momentos de estudo, descontração e amizade.

Ao Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn pela oportunidade do desenvolvimento deste trabalho, pela orientação, confiança e paciência.

Ao Prof. Dr. Edson Luiz Foletto e ao Prof. Dr. Marcio Antonio Mazutti pelas parcerias dentro da pesquisa e pelo auxílio com relação à infraestrutura.

À Química Mariana Moro Bassaco do DEQ/UFSM, pelo apoio na realização das análises.

Ao Programa de pós-graduação em Engenharia Química da UFSM e aos demais professores e funcionários que contribuíram direta e indiretamente para minha formação de pós-graduação.

À CAPES pela bolsa de estudo.

RESUMO

AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADO EM ZEÓLITA MESOPOROSA EM SISTEMA FOTO-FENTON

AUTOR: Jivago Schumacher de Oliveira
ORIENTADOR: Sérgio Luiz Jahn

Devido aos problemas apresentados com a utilização do sistema foto-Fenton homogêneo, para a decomposição de compostos orgânicos recalcitrantes, diversos estudos tem sido realizados com a finalidade de substituí-lo por processos heterogêneos. A reação heterogênea de foto-Fenton empregando catalisadores a base de óxido de ferro (Fe_2O_3) é alternativa viável e bem conceituada para superar os problemas apresentados pelo sistema homogêneo. No entanto, o Fe_2O_3 quando utilizado puro em suspensão apresenta baixa efetividade devido ao grande tamanho dos aglomerados formados, fazendo com que técnicas de deposição sobre suportes sejam utilizadas buscando reduzir o tamanho dos aglomerados de óxido de ferro. Desta forma, este estudo objetivou avaliar a eficiência do óxido de ferro nanoparticulado suportado sobre zeólitas ZSM-5 mesoporosas na remoção de poluentes orgânicos contidos em efluentes aquosos empregando sistema foto-Fenton de reação. A síntese das zeólitas ZSM-5, que serviram de suporte, foi realizada utilizando gel nucleante como direcionador de estrutura e diferentes teores de nanopartículas de carbono como agente de mesoporosidade. Sobre as partículas das zeólitas ZSM-5 hierárquicas, foram depositadas nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3). Os suportes e os materiais após impregnação foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de adsorção/dessorção de nitrogênio (BET). A avaliação dos diferentes catalisadores foi realizada em sistema foto-Fenton empregando diferentes condições de reação. Da caracterização por difração de raios-X constatou-se que a única fase cristalina formada foi da zeólita ZSM-5 com elevado grau de cristalinidade, que foi afetada de forma negativa com a elevação do teor de nanopartículas de carbono no gel de cristalização. Na análise de BET constatou-se a formação de isotermas do tipo IV, indicando que a presença de mesoporosidade nas zeólitas ZSM-5. Constatou-se que com a elevação do teor de nanopartículas de carbono no meio reacional acarretou em aumento no tamanho médio dos mesoporos formados. Na avaliação catalítica na reação de foto-Fenton constatou-se que, nas mesmas condições de reação, o óxido de ferro suportado sobre as zeólitas ZSM-5 hierárquicas apresentou maior atividade para decomposição de corantes que o óxido de ferro puro em suspensão. Também se constatou que, quanto mais elevado o grau de mesoporosidade do suporte maior a atividade do óxido de ferro suportado. A maior atividade do óxido de ferro suportado foi atribuído ao efeito sinérgico com a zeólita ZSM-5, que possui caráter polar, fazendo com que a concentração do corante na superfície do sistema catalítico seja elevado, propiciando condições para o bom andamento da reação.

Palavras-chave: Foto-Fenton. Processos oxidativos avançados. Fenton heterogêneo. ZSM-5 hierárquica.

ABSTRACT

IRON OXIDE CATALYTIC RATE SUPPORTED IN ZEOLITE MESOPOROUS SYSTEM IN PHOTO-FENTON

AUTHOR: Jivago Schumacher de Oliveira
ADVISOR: Sérgio Luiz Jahn

Due to the problems presented with the use of photo-Fenton homogeneous system, for the decomposition of recalcitrant organic compounds, several studies have been conducted in order to replace it with heterogeneous processes. The heterogeneous reaction of photo-Fenton catalysts using iron oxide base (Fe_2O_3) is viable and reputable to overcome the problems presented by the homogeneous system. However, when used pure Fe_2O_3 has low efficiency due to the large size of the agglomerates formed, so deposition techniques on substrates used are seeking to reduce the size of the iron oxide agglomerates. Thus this study aimed to evaluate the efficiency of iron oxide nanoparticle supported on zeolite ZSM-5 mesoporous in removing organic pollutants contained in wastewater using photo-Fenton reaction system. The synthesis of zeolites ZSM-5, which served as a support, was performed using nucleating gel as driver structure and different amounts of carbon nanoparticles as mesoporosity agent. On the particles of hierarchical zeolites ZSM-5 were deposited iron oxide nanoparticles (Fe_2O_3). Supporters and materials after impregnation were characterized by diffraction of X-ray (DRX), scanning electron microscopy (SEM) and analysis of the adsorption / desorption of nitrogen (BET). The evaluation of different catalysts was carried out in photo-Fenton system employing different conditions reaction. From the characterization using x-ray diffraction, it was found that the only crystalline phase was formed from ZSM-5 with high crystallinity, which was adversely affected with increasing carbon content in the gel nanoparticles of crystallization. In the analysis of the BET was found that the formation of type IV isotherms, indicating the presence of mesoporosity in the ZSM-5 zeolites. It was found that with increasing content of carbon nanoparticles in the reaction medium resulted in an increase in the average size of the mesoporous formed. In the catalytic evaluation in the photo-Fenton reaction it was found that under the same reaction conditions, the iron oxide supported on hierarchical zeolite ZSM-5 showed higher activity for decomposition of dyes than pure iron oxide. It was also found that, the higher the degree of mesoporosity of support of iron oxide supported higher activity. The higher activity of supported iron oxide was attributed to the synergistic effect with the ZSM-5 zeolite, which has polar character, making the dye concentration in the catalyst system surface is high, providing conditions for the smooth progress of the reaction.

Keyword: Photo Fenton . Advanced oxidation processes. Fenton heterogeneous. ZSM-5 Hierarchical.

LISTA DE FIGURAS

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Figura 1 - Modelo da foto-redução de dissolução do F_eOOH 22

3 ARTIGO I

Figura 1: Difratoformas de raios-X das amostras (a) $Fe_2O_3/ZSM-5$ e (b) $\alpha-Fe_2O_3$ 41

Figura 2: Microscopia eletrônica das amostras (a) $Fe_2O_3/ZSM-5$ (Ampliação: 10.000 X) e (b) $\alpha-Fe_2O_3$ (Ampliação: 50.000 X). 42

Figura 3: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras (a) Fe_2O_3 , (b) ZSM-5 e $Fe_2O_3/ZSM-5$, e suas (c) curvas de distribuição do tamanho de poro. 44

Figura 4: Eficiência de descoloração para os diferentes catalisadores nas reações foto-Fenton e Fenton. 46

4 ARTIGO II

Figura 1 – Difratoformas das amostras ZSM-5 sintetizadas com diferentes teores de gel nucleante sendo 1%, 2,5%, e 5%. 58

Figura 2 – Difratoformas de raios-X das amostras sintetizadas com diferentes teores de agente de mesoporosidade. ZP = amostra sem agente de mesoporosidade. 59

Figura 3 – Difratoformas de raios-X das amostras sintetizadas com diferentes teores de agente de mesoporosidade após impregnação com 7% de Fe_2O_3 . ZPI = amostra sem agente de mesoporosidade. 60

Figura 4 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio de zeólitas ZSM-5 sintetizadas com diferentes teores de agente de mesoporosidade. Amostra ZP corresponde à ZSM-5 sintetizada sem agente de mesoporosidade. 61

Figura 5 – Distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas na presença de diferentes teores de agente de mesoporosidade. Amostra ZP corresponde à ZSM-5 sintetizada sem agente de mesoporosidade. 62

Figura 6 – Influência da razão C/Si empregada no gel de síntese sobre o volume de poros das amostras. 63

Figura 7 – Imagens do MEV das amostras: ZPI (a), ZC4I (b), ZC5I (c) (Ampliação: 10.000X) e (d) (Ampliação: 40.000X). 65

Figura 8 – Influência da razão C/Si empregada no gel de síntese para os catalisadores $Fe_2O_3/ZSM-5$ na degradação do corante Vermelho Procion HE7B. 67

LISTA DE TABELAS

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Tabela 2.1 – Potencial de oxidação para os principais oxidantes.....	15
Tabela 2.2 – Alguns exemplos de sistemas de POAs homogêneos e heterogêneos.....	16
Tabela 2.3 – Comparação de reações catalisadas Fenton homogêneas e heterogêneas sob diferentes fenômenos.....	18
Tabela 2.4 – Reações do sistema Fenton.....	20
Tabela 2.5 – Exemplos do uso de foto-Fenton homogêneo e seu desempenho na degradação de alguns compostos orgânicos em solução.	23
Tabela 2.6 – Catalisadores heterogêneos e seu desempenho catalítico na degradação de poluentes orgânicos em reação de foto-Fenton.	28
Tabela 2.7 – Catalisadores heterogêneos utilizando suportes e seu desempenho na degradação de poluentes orgânicos em reações de Fenton.....	29

3 ARTIGO I

Tabela I - Propriedades físicas das amostras.....	45
Tabela II - Eficiência de descoloração e lixiviação de ferro do catalisador Fe ₂ O ₃ /ZSM-5 após três ciclos consecutivos.	47

4 ARTIGO II

Tabela 1 – Dados de cristalinidade relativa e razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ nas amostras de ZSM-5.	59
Tabela 2 – Propriedades texturais das amostras a partir das medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	64
Tabela 3 – Resultados da avaliação catalítica.	67

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Estrutura da dissertação.....	12
1.2 Objetivos	13
1.2.1 Objetivo geral.....	13
1.2.2 Objetivos específicos.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 Processos Oxidativos Avançados.....	14
2.1.1 Processos Oxidativos Avançados em sistema homogêneos e heterogêneos	16
2.1.2 Processos Fenton e foto-Fenton	19
2.2 Catalisador heterogêneo em sistema Fenton e foto-Fenton.....	27
2.2.1 Zeólitas como suporte	30
2.2.2 Zeólita ZSM-5 mesoporosa	31
2.2.3 Preparação de catalisador suportado	32
3 ARTIGO I: Preparação do sistema Fe ₂ O ₃ /ZSM-5 para uso como catalisador na reação foto-Fenton	34
4 ARTIGO II: Síntese da zeólita ZSM-5 hierarquicamente mesoporosa impregnada com óxido de ferro para aplicação na reação foto-Fenton.....	51
5 DISCUSSÃO.....	72
6 CONCLUSÃO GERAL	75
REFERÊNCIAS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	76

1 INTRODUÇÃO

O aumento populacional, juntamente com o modelo de economia consumista, tem elevado significativamente a atividade industrial elevando a geração de resíduos perigosos, agravando os níveis de poluição no planeta.

Indústrias produtoras de pesticidas, tintas, têxteis entre outras são exemplos de geradoras de um grande volume de despejos altamente poluidores, com elevada carga orgânica, cor acentuada e diversos produtos tóxicos ao homem e ao meio ambiente.

Em geral, nas indústrias os processos de tratamento de efluentes são baseados em operações unitárias e sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. Infelizmente, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor dos contaminantes adsorvidos é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento ou de descarte do mesmo.

Neste contexto se faz necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes complexos. Dessa forma, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido amplamente testados e aplicados na degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas geradas pelos setores industriais acima relacionados.

POAs são reações físico-químicas consideradas limpas e não seletivas que realizam a degradação de contaminantes orgânicos pela ação de fortes radicais oxidantes a base de oxigênio, como por exemplo, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$).

Os POAs são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos. Por sua vez, diversos problemas existem no processo de decomposição empregando sistema Fenton em meio homogêneo. Primeiro, o resíduo final inevitavelmente contém lama de ferro, que deve ser removido para evitar impacto ao meio ambiente. Segundo problema, a reação necessita ocorrer em meio fortemente ácido, fazendo com que seja necessário realizar a neutralização do meio reacional antes de dispô-lo ao meio ambiente. Além disso, em função da acidez o reator a ser utilizado no processo deve ser resistente a ácidos, fazendo com seu custo seja normalmente elevado. Em terceiro lugar, o Fe^{2+} participa nas reações e se esgota no meio, devendo ser adicionado ao processo de tratamento, resultando em custos adicionais ao processo.

A reação heterogênea de Fenton com catalisadores como óxido de ferro (Fe_2O_3) são alternativas viáveis e bem conceituadas para superar os problemas apontados anteriormente, sendo que este sistema apresenta vantagens de operação e facilita a recuperação e reutilização

do catalisador após o processo de tratamento. No entanto, o Fe_2O_3 pode ser ainda mais eficiente quando suportado, potencializando o seu desempenho catalítico. Outra questão de suma importância para a eficiência do processo é a acessibilidade das moléculas volumosas dos reagentes, aos sítios ativos dos catalisadores, assim acredita-se que a presença de mesoporosidade nos catalisadores heterogêneos possa minimizar as restrições de difusividade, fator limitante ao bom desempenho de um catalisador.

Assim, são necessários novos estudos relacionados à preparação de catalisadores que não apresentem os problemas acima mencionados, quando da utilização de catalisadores heterogêneos. A literatura é rica em informações quanto à utilização de zeólitas ZSM-5 com ferro incorporado na estrutura do catalisador, entretanto, poucos estudos abordam o uso de zeólitas como suporte para óxido de ferro e avaliação catalítica em reações de Fenton e foto-Fenton.

Dessa forma, o objetivo principal deste trabalho é a síntese de catalisadores heterogêneos para aplicação em processo de decomposição de compostos orgânicos por reação do tipo foto-Fenton. Estes catalisadores serão obtidos pela deposição de nanopartículas de óxido de ferro sobre zeólitas ZSM-5 mesoporosas.

1.1 Estrutura da dissertação

A seguir será apresentada a estrutura em que este trabalho foi desenvolvido, no que tange as suas seções.

A seção um apresenta a **Introdução** ao trabalho.

A seção dois apresenta a **Revisão Bibliográfica**, onde são apresentados os aspectos considerados relevantes e necessários à compreensão e ao embasamento do estudo.

A seção três, intitulado **Artigo I**, apresenta-se o artigo, submetido para a *Revista Cerâmica*, referente aos resultados da primeira parte experimental do trabalho, que apresenta a preparação do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ para utilização como catalisador heterogêneo na degradação do corante azo Amaranto em reação de foto-Fenton, comparando a atividade das nanopartículas de óxido de ferro suportadas e não suportadas em zeólitas ZSM-5 convencional.

Na quarta seção, **Artigo II**, encontra-se o artigo a ser submetido a um periódico na área de Engenharias II, com resultados da segunda parte experimental do trabalho, onde são apresentados os resultados da síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 hierarquicamente mesoporosas impregnadas com óxido de ferro para avaliação catalítica em sistema foto-Fenton com a degradação do corante vermelho Procion, sendo comparada com o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ não mesoporosa.

A seção cinco apresenta a **Discussão**, correlacionando os principais resultados apresentados nos dois artigos anteriores.

Já na seção seis, encontra-se a **Conclusão**, onde estão explícitas as principais conclusões obtidas neste trabalho.

Por fim na seção sete, estão identificadas as **Referências** utilizadas na Revisão Bibliográfica deste trabalho.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Este estudo teve como objetivo geral preparar óxido de ferro nanoparticulado suportado sobre zeólitas ZSM-5 mesoporosas e avaliar sua eficiência na remoção de poluentes orgânicos contidos em efluentes aquosos empregando sistema foto-Fenton de reação.

1.2.2 Objetivos específicos

Para atender ao objetivo geral, fez-se necessário o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

1. Avaliar a influência do teor de negro de fumo na mesoporosidade gerada em zeólitas ZSM-5 sintetizadas empregando gel nucleante;
2. Depositar nanopartículas de óxido de ferro sobre zeólitas ZSM-5 mesoporosa;
3. Realizar a caracterização físico-química dos diferentes catalisadores sintetizados;
4. Avaliar a influência do suporte na atividade de catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ na reação de decomposição de corantes empregando sistema foto-Fenton heterogêneo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os principais processos oxidativos avançados empregados para decomposição de poluentes orgânicos dando ênfase para o processo de Foto-Fenton heterogêneo. Também são apresentadas informações sobre zeólitas ZSM-5 mesoporosas como suportes para potencializar a atividade catalítica do óxido de ferro para aplicação nas reações de Foto-Fenton.

2.1 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) podem ser considerados como métodos potencialmente poderosos, promissores, eficientes e respeitadores do ambiente e têm atraído interesses crescentes no tratamento de efluentes industriais, visando à remoção dos compostos orgânicos recalcitrantes e/ou poluentes orgânicos persistentes (POP) (HOU et al., 2015).

O desenvolvimento dos POAs possibilitou uma melhoria na remoção eficaz de POP de água e/ou de águas residuais (GENCTEN e OZCAN, 2015). Estes são processos amplamente estudados para tratamento de diversos tipos de efluentes, como por exemplo, os gerados na indústria farmacêutica (OLVERA-VARGAS et al., 2015; LYU et al., 2015; SEGURA et al., 2013), têxtil (ANCHIETA et al., 2015; FOLETTO et al., 2013; COLLAZZO et al., 2012), de pesticidas (BOCOS et al., 2015; BALLESTEROS MARTIN et al., 2009; VILAR et al., 2012) e indústria papelreira (HERMOSILLA et al., 2012; TORRADES et al., 2003).

Esses processos normalmente ocorrem em condições ambientes, tanto de temperatura quanto de pressão e baseiam-se na geração in situ de poderosos agentes oxidantes, tal como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), proporcionando condições para que ocorra a oxidação completa dos POP com formação de moléculas como CO_2 , H_2O e alguns sais inorgânicos (BOKARE e CHOI, 2014).

Na Tabela 2.1 é apresentado o potencial de oxidação dos vários oxidantes, sendo o radical hidroxila o segundo mais forte oxidante precedido pelo flúor, e que reage de 10^6 - 10^{12} vezes mais rápido do que o ozônio dependendo do substrato a ser oxidado (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Tabela 2.1 – Potencial de oxidação para os principais oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F ₂)	3.03
Radical hidroxila ([•] OH)	2.80
Oxigênio atômico (O)	2.42
O ozônio (O ₃)	2.07
O peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1.77
O permanganato de potássio (KMnO ₄)	1.67
O dióxido de cloro (ClO ₂)	1,5
O ácido hipocloroso (HClO)	1.49
O cloro (Cl ₂)	1.36
Oxigênio (O ₂)	1.23
Bromo (Br ₂)	1.09

Fonte: (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014)

O mecanismo com o uso do radical hidroxila mais utilizado para representar a degradação de um POP genérico (R) por um radical hidroxila é demonstrado nas equações de 1 a 4 a seguir (Amorim et al. 2009).



Os radicais hidroxila podem ser gerados por diferentes métodos, seja pela utilização de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ozônio (O₃), radiação ultravioleta (UV), pela combinação destes, como O₃/H₂O₂, O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV ou também podem ser gerados pela combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos, o que é denominado de sistema ou reagente de Fenton Fe²⁺/H₂O₂ (AMORIM et al., 2009). Com o reagente Fenton também podem ser realizadas outras combinações, para otimizar a geração de radicais hidroxila, através do fornecimento de diferentes fontes de energia que otimizam a geração dos radicais hidroxila, como foto-Fenton (com irradiação de ultravioleta, luz visível e solar), eletro-Fenton (eletrizado), sono-Fenton (ultrassom) entre outras possíveis combinações

(BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; MAHAMUNI e ADEWUYI, 2010; KARCI, 2014). A fotocatalise é outro mecanismo bastante conhecido e utilizado para geração do radical hidroxila, baseado na utilização de semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2) e oxido de zinco (ZnO) (YU et al., 2016).

2.1.1 Processos Oxidativos Avançados em sistema homogêneos e heterogêneos

Os POAs podem ser divididos basicamente em dois sistemas, homogêneo e heterogêneo. No sistema homogêneo, onde o meio de reação - catalisador apresenta apenas uma fase. Já no sistema heterogêneo o meio reacional esta na fase líquida ou gasosa e o catalisador encontram-se na fase sólida. Na Tabela 2.2 estão representadas algumas configurações dos POAs com ou sem radiação UV, em sistemas homogêneos que representam uma fase única, e heterogêneos, onde há presença de fase sólida.

Tabela 2.2 – Alguns exemplos de sistemas de POAs homogêneos e heterogêneos.

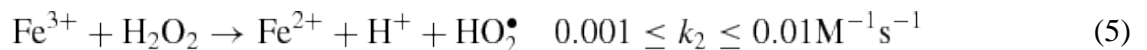
Sistema	Com radiação	Sem radiação
Homogêneo	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ O_3/UV $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$
Heterogêneo	Catalisador/UV Catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Catalisador/ H_2O_2

Fonte: (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014)

Entre os POAs, o Fenton tradicional se caracteriza pela reação em sistema homogêneo, onde a oxidação catalítica de compostos orgânicos ocorre na presença de sais de ferro e peróxido de hidrogênio em pH ácido com valores restritos entre dois e três (HOU et al., 2015).

A reação de Fenton tem provado ser um dos métodos mais eficazes para degradação dos POP presentes nas águas residuais, entretanto, existem algumas desvantagens nos processos de Fenton tradicional que devem ser superados. Primeiro, o pH extremamente

ácido (pH 2-3) é necessária para evitar a precipitação do hidróxido férrico, fazendo com que seja necessário realizar a neutralização do meio antes de dispô-lo no meio ambiente (CIHANOĞLU et al., 2015; ZHUANG et al., 2015). Segundo, a produção de lama de óxido de ferro no fim do processo gerando um problema para disposição final desse resíduo (BOKARE e CHOI, 2014). Terceiro problema, o esgotamento do Fe^{2+} no meio reacional pelo fato da taxa de regeneração de Fe^{2+} ser muito mais baixa do que a sua taxa de consumo (Equação 5) (HOU et al., 2015).



Algumas destas desvantagens podem ser superadas empregando sistema Fenton em meio heterogêneo, sendo uma alternativa promissora que evita estes inconvenientes e permite a recuperação e reutilização dos catalisadores de ferro sólido. Além disso, também possibilitam a operação numa gama de pH mais amplo, e por estes motivos tem atraído cada vez mais atenção dos pesquisadores (SOON e HAMEED, 2013).

Os catalisadores heterogêneos podem ser utilizados diretamente na reação química na forma de pós finamente divididos ou nano-estruturados, ou suportados em uma matriz, por meio da imobilização de íons de ferro ou de óxidos de ferro sobre suportes, que apresentam um excelente desempenho e praticabilidade (ZHUANG et al., 2015).

No entanto, a catálise heterogênea possui uma taxa de oxidação mais lenta em relação à reação homogênea, devido à presença de uma pequena fração de ferro na superfície do catalisador e das limitações impostas pela difusividade (RAHIM POURAN et al., 2015).

Na Tabela 2.3 são apresentados alguns aspectos que distinguem as reações de Fenton homogênea e Fenton heterogêneo sob a visão de diferentes fenômenos.

Tabela 2.3 – Comparação de reações catalisadas Fenton homogêneas e heterogêneas sob diferentes fenômenos.

Fenômenos	Homogênea Fenton	Heterogêneo Fenton
Fase	- Mesma fase que os reagentes.	- Fase sólido-líquido envolvidos.
Mecanismo	- Reação química é envolvida apenas no processo de degradação.	- Processos duplos de adsorção e dessorção física, além de reação química ocorrer. - Velocidade de reação é aumentada pela aplicação da fonte de irradiação ultravioleta (LOFRANO et al., 2009; ALEKSIĆ et al., 2010).
Atividades catalíticas	- Rápido (GOGATE e PANDIT, 2004).	- Tamanho nano do catalisador sólido, como se observa, pode acelerar a velocidade da reação (FENG et al., 2003 ^a ; FENG et al., 2003 ^b ; FENG et al., 2006). - Disperso sobre a superfície sob a forma de óxidos de ferro, complexos de ferro de íons, os íons de ferro (GARREL et al., 2006).
Locais ativos	- Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Fe-OOH ²⁺ , complexos de íons ferro de (NEYENS e BAEYENS, 2003).	- Ampla gama pH (YIP et al., 2007; LAM e HU 2007a).
pH	- Faixa de pH ácido restrito para a reação e precisam de ajuste de pH antes e depois (DÜKKANCI et al., 2010).	- Hidróxido férrico mínimo é formado devido à lixiviação dos componentes ativos em uma solução a granel (GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2010).
Tratamento de lamas	- Alta quantidade de efluente tratado é precipitado como hidróxido férrico lamas quando a solução de reação foi neutralizada no pós-tratamento (BOLONG et al., 2009).	- Perda de ferro é limitada porque a fase ativa está ancorada sobre a superfície de materiais sólidos porosos (LAM e HU, 2007b).
Perda de catalisador	- Alta perda de catalisador após a reação. Ocorrem etapas adicionais de separação de recuperação são necessários para o catalisador após o tratamento, a fim de cumprir a regulamentação ambiental nacional (DÜKKANCI et al., 2010).	- Facilidade de recuperação e reciclagem é garantida (FENG et al., 2005).
Recuperação catalisador	- Possível, mas demorado e inviável economicamente (NAVALON et al., 2010).	- A lixiviação de locais ativos do suporte ocorreu a um pH baixo e, subsequentemente, a atividade catalítica é perdida (KASIRI et al., 2008).
Desativação	- Reação irreversível com produtos (PIGNATELLOA et al., 2007). - Refratários para determinados poluentes químicos abrandar a reação (GOGATE e PANDIT, 2004).	- Degradação é retardada devido ao envenenamento do catalisador (RAMIREZ et al., 2007).

2.1.2 Processos Fenton e foto-Fenton

O processo Fenton foi descoberto a mais de cem anos por Henry John Horstman Fenton, que relatou a ativação de H_2O_2 por sais de ferro para oxidar ácido tartárico. Esse sistema só começou a ser utilizado para decomposição de poluentes orgânicos em 1960, mas só a partir dos anos de 1990 que apresentou um notório interesse dos pesquisadores e atualmente o número de pesquisas voltadas a sua aplicação ao tratamento de águas residuais continua a aumentar consideravelmente (MUNOZ et al., 2015).

Os processos Fenton e foto-Fenton são considerados sistemas de oxidação forte entre os POAs sendo uma via eficiente para remover os poluentes orgânicos de águas residuais (GONZALEZ-OLMOS et al., 2012; ROMERO et al., 2015). A característica mais valiosa do processo Fenton para a remediação ambiental é sua aplicabilidade geral independentemente da natureza e grupos funcionais presentes nos poluentes orgânicos, justificando a sua não seletividade. Tendo em conta as preocupações atuais sobre a qualidade do ar e da água e da influência negativa para a saúde humana e animal de compostos orgânicos indesejáveis, há um interesse renovado no desenvolvimento de metodologias gerais para a redução da poluição e, particularmente, a contaminação causada por compostos orgânicos. A este respeito, a química de Fenton pode contribuir para recuperar ambientes poluídos, efetuando a transformação de compostos orgânicos em compostos biodegradáveis ou mesmo a mineralização direta para o CO_2 (NAVALON et al., 2010).

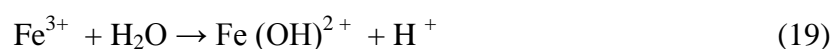
O sistema Fenton tradicional baseia-se na reação entre Fe^{2+} dissolvido e H_2O_2 em solução aquosa ácida promovendo a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} e a geração de radicais hidroxilo $\cdot\text{OH}$ (equação 6). Assim os íons férricos formados reagem com H_2O_2 , regenerando o catalisador e gerando radicais hidroperoxila $\cdot\text{OOH}$ (equação 7) (GONZALEZ-OLMOS et al., 2012; ROMERO et al., 2015). Estas são as reações iniciais usadas para descrever o mecanismo básico do sistema Fenton homogêneo. No entanto, o processo total envolve outras reações, que são classificadas em três grupos: reações de iniciação, reações de propagação e as reações de terminação, representadas na Tabela 2.4 (MUNOZ et al., 2015).

Tabela 2.4 – Reações do sistema Fenton.

	Eq.	Reação	Taxa constante (M ⁻¹ s ⁻¹)	Referências
Iniciação	(6)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	55	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
	(7)	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HOO}^\bullet + \text{H}^+$	$2,00 \times 10^{-3}$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
Propagação	(8)	$-\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HOO}^\bullet + \text{H}_2\text{S}$	$3,30 \times 10^7$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE 2007)
	(9)	$\text{RH} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{S}$		(BELTRAN et al., 2001)
	(10)	$\text{R}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{RH} + \text{Fe}^{3+}$		(BELTRAN et al., 2001)
	(11)	$\text{R}^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Fe}^{2+}$		(BELTRAN et al., 2001)
Terminação	(12)	$-\text{R}^\bullet + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{R-R}$		(BELTRAN et al., 2001)
	(13)	$\text{Fe}^{3+} + \text{HOO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$7,82 \times 10^5$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
	(14)	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,20 \times 10^8$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
	(15)	$\text{Fe}^{2+} + \text{HOO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,34 \times 10^6$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
	(16)	$\text{HOO}^\bullet + \text{HOO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2,33 \times 10^6$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
	(17)	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7,15 \times 10^9$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)
	(18)	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,20 \times 10^9$	(DUESTERBERG et al., 2005; DUESTERBERG e WAITE, 2007)

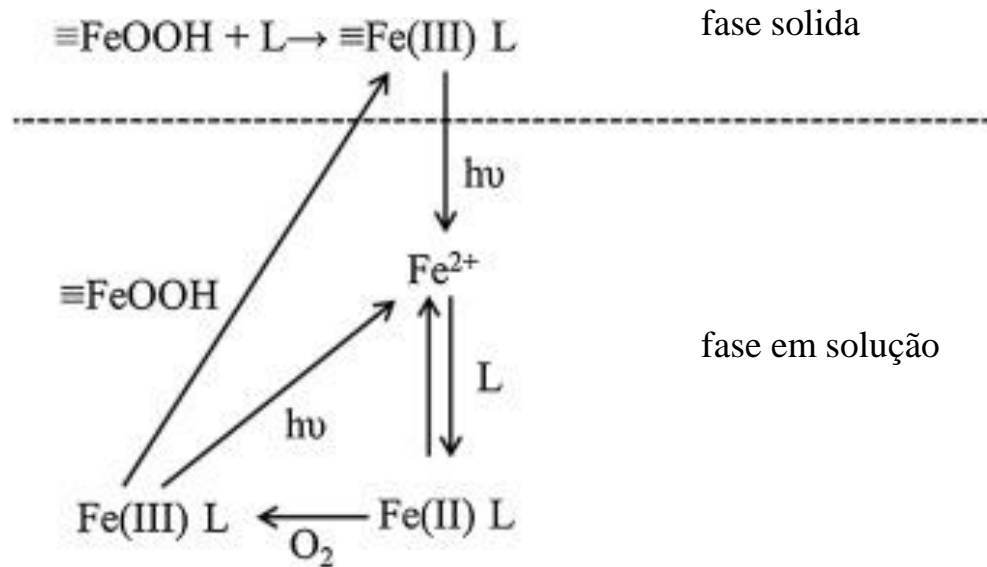
Fonte: (MUNOZ et al., 2015)

A eficiência global da oxidação de Fenton pode ser melhorada significativamente com a utilização de uma fonte de irradiação, configurando assim o sistema Foto-Fenton. Esse sistema se dá pela combinação dos reagentes de Fenton mais a irradiação de luz UV-Vis, podendo ser solar ou de uma fonte de luz artificial. A utilização da luz UV-Vis promove um ganho adicional na geração de radicais $\cdot\text{OH}$, pois estimula a redução de íons férricos para íons ferrosos e a fotólise de H_2O_2 que produz radicais $\cdot\text{OH}$ diretamente, o que aumenta significativamente a taxa de degradação dos poluentes, mecanismos representados nas equações 19 a 21 (NAVALON et al., 2010). A Tabela 2.5 apresenta alguns exemplos de reação foto-Fenton em sistema homogêneo. O grande problema na análise dos resultados experimentais apresentados na decomposição de compostos orgânicos em sistemas de Fenton e foto-Fenton é a falta de padronização na forma de apresentação dos resultados, não sendo possível, por exemplo, calcular o fator de frequência, ou seja, quantas moléculas de poluente foram decompostas por mol ou mmol de catalisador em uma determinada unidade de tempo. Além disso, as condições operacionais são muito diversas dificultando a comparação entre os diferentes ensaios.



No sistema fotocatalítico heterogêneo, acontece a dissolução redutiva foto-induzida do catalisador sólido. Nesta avaliação, o óxido de ferro é considerado como um exemplo para ilustrar o mecanismo proposto, por ser amplamente estudado. O modelo proposto de foto-redução de dissolução de $\gamma\text{-FeOOH}$ é mostrado na a Figura 1 (WANG et al., 2016).

Figura 1 - Modelo da foto-redução de dissolução do FeOOH.



Fonte: (WANG et al., 2016)

No início do modelo da foto-redução (Figura 1) ocorre um processo de transferência de carga a partir de um ligante orgânico para o metal, após acontece a formação de Fe (III)-agente orgânico na fase sólida. Em seguida acontece a foto-indução promovendo um ciclo redox Fe(III)/Fe(II) entre as fases sólida e aquosa. Neste modelo, a irradiação de ultravioleta e/ou da luz visível promove a formação e a libertação de Fe^{2+} em fase aquosa a partir da superfície sólida. Este processo resulta na ocorrência do processo de Fenton, na presença de H_2O_2 . Assim, foto-irradiação é a essência dos processos foto-Fenton-like (WANG et al., 2016).

Tabela 2.5 – Exemplos do uso de foto-Fenton homogêneo e seu desempenho na degradação de alguns compostos orgânicos em solução.

Composto	Valor inicial (mgL ⁻¹)	Condição operacional					O desempenho ideal	Referências
		[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	Ferro (mg L ⁻¹)	pH	[Ox] (mg L ⁻¹)	T (°C)		
Farmacêuticos								
Águas residuais farmacêuticas	COT ₀ : 125	5250	55	3,0	325	32	84% de remoção de COT no prazo de 115 min em H ₂ C ₂ O ₄ . Fe ³⁺ proporção de 3	(Monteagudo et al. 2013)
Penicilina G	200	680	55	3,5	-	-	83,3% Pen-G degradação dentro de 30 min	(Gogate and Pandit 2004)
Amoxicilina	104	H ₂ O ₂ /DQO 1,5	5,2	3,0	-	-	Degradação completa dentro de 2 min; DQO e COD remoção de 80,8% e 58,4% em 50 min	(Elmolla and Chaudhuri 2009)
Ampicilina Cloxacillin	105		5,25					
	103		5,15					
Amoxicilina Cloxacillin	138 84	H O ₂ /DQO 2,5	6,9 4,2	3,0	-	-	Degradação completa dentro de 1 min; 89% de remoção de DQO e nitrificação completa com combinados foto-Fenton-SBR	(Elmolla and Chaudhuri 2011)
Lincomicina (LCM) diazepam (DZP)	25 25	170	11,17	-	-	-	Remoção COD de 65% para LCM e 80% para DZP dentro de 60 minutos de irradiação	(Bautitz and Nogueira 2010)
Hospital de águas residuais		DQO:H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ 1: 4: 0,1		3,0	-	-	Aumentar DBO ₅ /DQO razão 0,3-0,52 e grau de oxidação de -1,14 para 1,58	(Elmolla and Chaudhuri 2011)
Amoxicilina	50	120	2,8	2,5- 2,8	-	-	73-81% de remoção de COT após 240 min, AMX remoção após 5-15 min usando Fe-Ox e FeSO ₄ respectivamente	(Trovo et al. 2011)

Tabela 2.5 – Exemplos do uso de foto-Fenton homogêneo e seu desempenho na degradação de alguns compostos orgânicos em solução (Continua).

Ácido nalidíxico	45	300	20	2,6- 2,8	-	-	15% COD e 100% de remoção NXA após 210 min	(SIRTORI et al., 2011)
dichlorodiphenylamine (DCDPA), sal diclofenaco de sódio (NaDCF), sal sódico do ácido meclofenâmico (NaMCF), Sulfametoxazol [SMX]	Cada 5	10	10	3,5	-	-	99% DCF e MCF e 96% DCDPA degradação dentro de 120 min; avaliaria ordem constante de $k_{DCDPA} < k_{DCF} < k_{MCF}$	(MIRÓ et al., 2013)
Paracetamol	157,5	200	20	-	-	-	98% de remoção de SMX, DBO ₅ / DQO melhora a partir de 0.0 para 0.3, 2,4-79,9% remoção de TOC com H ₂ O ₂ doses de 50 a 1000 mg ⁻¹	(GONZALEZ et al., 2007)
Sulfadiazina (SDZ) Sulfatiazol (STZ)	25 25	170	-	2,5	17,6	-	Redução de 83,33% nos custos de reagentes, a redução de 79,11% nos custos de tempo de reação (a partir de 3.4502 \$/m ³ para 0,7392 \$/m ³)	(SANTOS-JUANES et al., 2011)
Mitoxantrona (MTX)	31,11	640	30	3,0	47,5	-	Degradação completa após 8 min de irradiação, 92% e 90% de mineralização de SDZ e STZ após 42 min de irradiação	(BATISTA e NOGUEIRA, 2012)
<i>Agrotóxicos</i> Malathion	10	1000	25	3,0	-	-	60%, 77% e 82% de mineralização usando Fe ²⁺ , Fe ³⁺ e Fe-Ox, respectivamente, dentro de 140 min	(CAVALCANTE et al., 2013)
							Remoção Malathion para nível desejado (0,1 mgL ⁻¹), após 135 min	(ZHANG e PAGILLA, 2010)

Tabela 2.5 – Exemplos do uso de foto-Fenton homogêneo e seu desempenho na degradação de alguns compostos orgânicos em solução (Continua).

Diuron e Linuron	COT _{0:50}	202	15,9	2,8	-	25	Herbicidas degradação dentro de 60 minutos de irradiação com UVA, 30% de remoção de TOC por ph-F sozinho e 87% em ph-F-SBR	(FARRE et al., 2006)
Lindano (γ -HCH)	1,01	1000	125	3,0	-	-	95% e 99,91% de remoção de COT e após 24 h de irradiação	(NITOI et al., 2013)
Laition, Metasystox, Sevnol e Ultracid	Cada 50	100	20	2,8	-	30	Até 80% de mineralização da mistura após 45 min, 31% de remoção de COD apenas com pH-F dentro de 140 minutos e de 90% com pH-F-SBR após 7 h	(BALLESTROS MARTIN et al., 2009)
Alachlor, atrazina, clorfenvinfos, diuron, isoproturon, pentaclorofenol	Cada 50	100	20	2,8	-	-	Degradação dos pesticidas em todos os intermediários, 90% de remoção de COT após <15 min	(MONTEAGUDO et al., 2011)
Methomyl	20	34	28	3,0	-	-	100% de remoção de metomil dentro de 30 min	(TAMIMI et al., 2008)
Linuron	10	13,6	2,2	4	-	25	Linuron degradação completa após 20 min, 90% de remoção de COT após 25h com formação de íons cloreto, nitrato e amônio	(KATSUMATA et al., 2005)
Metalaxil	150	80	2,0	2,8	-	-	96,3% de degradação após 180 min metalaxil	(SILVA et al., 2012)
Refinaria de petróleo								
Oxalatos	182	1020	[Fe ²⁺]280	3,9	-	-	Faster degradação dos formatos que oxalatos, ^a CEE _{TOC=15} (UV-C) =	(SIMUNOVIC et al., 2011)
formatos	92		[Fe ³⁺] 447				1,30 € m ⁻³ , CEE _{TOC=15} (UV-A) =	
							2,37 € m ⁻³	

Tabela 2.5 – Exemplos do uso de foto-Fenton homogêneo e seu desempenho na degradação de alguns compostos orgânicos em solução (Continua).

Sourwater da planta de refinaria	-	4000	400	-	-	-	87% de remoção de COD com ph-F no prazo de 60 min	(COELHO et al., 2006)
Óleo diesel	-	1700	5,6	3,0	-	-	99% de remoção de COT no prazo de 30 min	(GALVAO et al., 2006)
Fenol	200	1080	5	3,0	10	-	98% de remoção de DQO em 120 min, 90% de degradação de fenol em 10 min	(HUANG et al., 2010)
Fenol	100	> 18,2%	AMKC ^b 2,23 g	5,4	-	-	99,15% de degradação de fenol dentro de 5 min	(AYODELE et al., 2012)
Xileno	15	5100	14,5	2,5- 3,0	-	-	94,5% de remoção de xileno após 60 min, 100% de remoção de COT no prazo de 90 min	(SILVA et al., 2012)
Fenol	COD ₀ 500	6400	22	3,0	-	-	95,1% de remoção COD após 180 min sob irradiação solar,	(NOGUEIRA et al., 2008)
<i>p</i> -nitroanilina (PNA)	25	340,15	2,8	3,0	-	20	> Deficiências 98% de degradação e fi de PNA no prazo de 30 min radiação solar	(SUN et al., 2008)
Ácido protocatecuico (APC), ácido <i>p</i> -cumárico (p-CA), ácido gálico (GA),	20	400	20	4	60	25-39	100% de remoção de APC dentro de 4 min, 100% de degradação de p-CA dentro de 2 minutos, 100% de degradação GA (dentro de 3 min, 94% de remoção de COT após 194 min	(MONTEAGUDO et al., 2011)

^a CEE_{TOC=15}: custos de energia elétrica necessários para atingir o valor de referência de 15 mg CL⁻¹.

^bAMKC: ácido argila de caulino modificado catalisador suportado férrico-oxalato.

Fonte: (RAHIM POURAN et al., 2015)

2.2 Catalisador heterogêneo em sistema Fenton e foto-Fenton

Nos sistemas heterogêneos, as alterações químicas são promovidas na superfície do catalisador sólido, onde se encontram os sítios ativos. Assim as reações entre as substâncias do reagente de Fenton e dos compostos orgânicos são influenciadas pela taxa de transferência de massa e capacidade de adsorção do catalisador, pois ao final de uma reação as moléculas de produto são dissolvidas da superfície do catalisador sólido, deixando livre novamente os sítios ativos para que um novo conjunto de moléculas do reagente possa ser adsorvida e posteriormente reagir, fechando um ciclo. Desta forma, é evidenciada a importância das características da superfície e da estrutura de poros do catalisador sólido, pois estes irão afetar fortemente sobre as reações envolvidas (SOON e HAMEED, 2011).

Neste contexto, a maioria das investigações atualmente está voltada ao desenvolvimento de novos catalisadores sólidos, onde tem se destacado a utilização de suportes para potencializar o desempenho dos catalisadores. O suporte possui três funções principais no sistema catalítico. Primeira, aumenta a área superficial do óxido metálico ou do metal, já que é provido de uma matriz que permite a dispersão destes elementos em pequenas partículas. Segunda, inibe a sinterização do material ativo cataliticamente e aumenta sua hidrofobicidade e sua estabilidade térmica, hidrolítica e química. E terceira, a estabilidade do suporte é crítica, já que governa a vida útil do catalisador (LILLO e FICA, 2006).

Nos últimos anos vários materiais têm sido utilizados como suportes no preparo de catalisadores heterogêneos para uso no sistema Fenton, tais como sílica (SOON e HAMEED, 2013; LYU et al., 2015), carvão ativado (DUARTE et al., 2013; LAN et al., 2015), nanotubos de carbono (DENG et al., 2012; CLEVELAND et al., 2014), zeólitas (QUEIRÓS et al., 2015), polímeros (GONZÁLEZ-BAHAMÓN et al., 2011; MAZILLE et al., 2010), argilas (GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2013; KERKEZ et al., 2014), entre outros.

No entanto, muitos destes catalisadores heterogêneos ainda funcionam apenas sob condições ácidas, e alguns deles exibem queda acentuada no desempenho com as reutilizações sucessivas na degradação de contaminantes (CHEN et al., 2015). Outro aspecto a ser considerado de alguns destes catalisadores é a complexidade técnica e o alto custo de produção, o que limita sua aplicação prática em grande escala (ZHUANG et al., 2015).

Na Tabela 2.6 são apresentados resultados experimentais de catalisadores heterogêneos não suportados e na Tabela 2.7 catalisadores heterogêneos onde o elemento ativo está suportado, ambos catalisadores apresentaram elevada eficiência catalítica.

Tabela 2. 6 – Catalisadores heterogêneos e seu desempenho catalítico na degradação de poluentes orgânicos em reação de foto-Fenton.

Composto / montante inicial (mg L ⁻¹)	Catalisador	Condição operacional					O desempenho ideal	Referências
		[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[Cat] (g L ⁻¹)	pH	T °C	^a SAE / λ (W m ⁻² / nm)		
Metil Violet (MV) /12,25	BiFeO ₃	680	0,5	5	25	> 420	49,8% de remoção de MV em 120 min no escuro, o aumento da degradação até 92% em 120 min na presença de luz; 3,47 vezes aumentar em constantes de velocidade no foto-Fenton em comparação com Fenton.	(AN et al., 2013)
Rodamina B (RhB) /4,8	BiFeO ₃	340	0,5	5	25	> 420	70% de remoção de RhB dentro de 40 minutos no escuro; 1,95 vezes aumentar em constantes de velocidade no foto-Fenton em comparação com Fenton.	(AN et al., 2013)
Fenol / 50	Fe-zeólitos	100	0,2	7	35	> 290/765	100% de degradação de fenol após 100 min de irradiação; 90% de remoção de DQO após 80 min.	(Gonzalez-Olmos et al. 2012)
Imidacloprid / 50	Fe-zeólitos	100	0,2	7	35	> 290/765	≈98% de degradação imidacloprid após 420 min; 43% de remoção COD após 800 min.	(GONZALEZ-OLMOS et al., 2012)
Ácido dicloroacético (DCAA) / 50	Fe-zeólitos	100	0,2	7	35	> 290/765	65% de degradação DCAA após 800 min; 63% de remoção COD após 800 min.	(GONZALEZ-OLMOS et al., 2012)
Azul de metileno (MB) / 100	LiFe (WO ₄) ₂	170	1,0	5	25	254/5	84% de descoloração dentro de 60 min.	(JI et al., 2011)
De poliacrilamida (PAM) / 100	Fe (III) -SiO ₂	200	1,0	6.8	-	254 /	94% de degradação do PAM dentro de 90 minutos; 70% de remoção de COT em 180 min.	(LIU et al., 2009)

^a SAE: energia acumulativa solar.

Fonte: (RAHIM POURAN et al., 2015)

Tabela 2. 7 – Catalisadores heterogêneos utilizando suportes e seu desempenho na degradação de poluentes orgânicos em reações de Fenton.

Catalisador	Composto / montante inicial	Condição operacional				O desempenho ideal	Referências
		[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[Cat] (g L ⁻¹)	pH	T (°C)		
Fe ₃ O ₄ -MWCNTs ^a	Ácido laranja II / 0,25 mM	510	0,5	3,5	25	94% de degradação em 30 min de reação	(DENG et al., 2012)
Fe-SiO ₂	Ácido azul 29 / 50 mg L ⁻¹	340	0,4	3,0	26 ± 2	98,4% de degradação no primeiro ciclo e 88,6 % no quarto ciclo ambos em 100 min de reação	(SOON e HAMEED, 2013)
^b B-nZVI	Rosso Zetanyl B-NG / 100 mg L ⁻¹	272	0,11	3,0	25 ± 2	92,7 % de descoloração e remoção de COT de 57,8 % em 60 min de reação	(KERKEZ et al., 2014)
^c K-nZVI	Rosso Zetanyl B-NG / 100 mg L ⁻¹	272	0,22	3,0	25 ± 2	91,6% de descoloração e remoção de COT 50,7% em 60 min de reação	(KERKEZ et al., 2014)
^d NC-nZVI	Rosso Zetanyl B-NG / 100 mg L ⁻¹	272	0,17	3,0	25 ± 2	92,1% de descoloração e remoção de COT 57,2 em 60 min de reação	(KERKEZ et al., 2014)
Fe/ZSM-5	Laranja II / 0,1 mM	204	-	3,0	70	91% de descoloração e 36% de mineralização, no estado estacionário, utilizado sistema contínuo.	(QUEIRÓS et al., 2015)

^a MWCNTs: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas; ^b B-nZVI: Argila bentonita- ferro de valência zero em nanoescala; ^c K-nZVI: Argila caulino - ferro de valência zero em nanoescala, ^d NC-nZVI: Argilas nativas- ferro de valência zero em nanoescala.

Fonte: Autor.

2.2.1 Zeólitas como suporte

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos que possuem estrutura microporosa com tamanhos de canal entre 0,2 nm e 2 nm, caracterizadas por apresentar uma área de superfície interna relativamente elevada, cerca de 500 m²/g e volume de poro elevado, que estão abertos para a superfície externa da partícula permitindo a transferência de massa a partir do exterior para o interior do cristal (NAVALON et al., 2010, FROMONOT et al., 2015).

As zeólitas são excelentes catalisadores sólidos de caráter ácido devido à suas redes cristalinas, que são ordenadas em nível atômico, sendo empregadas como peneiras moleculares, trocadoras de íons e como catalisadores ácidos (CORMA, 1997; RINALDI, 2009). São utilizadas em grande escala em processos industriais como sólidos ácidos e também como catalisadores de oxidação, estando assim entre os principais catalisadores heterogêneos. Desta forma, não é surpreendente que as zeólitas também têm sido utilizadas como catalisadores heterogêneos em sistema Fenton (NAVALON et al., 2010).

Entre os vários suportes disponíveis, a zeólita ZSM-5, devido às suas propriedades únicas, como grande superfície, acidez, estabilidade e seu baixo custo vêm sendo utilizada como suporte de catalisadores nos processos de oxidação catalítica (QUEIRÓS S. et al., 2015). No entanto, em alguns casos, os tamanhos de poros relativamente pequenos de materiais microporosos, como das zeólitas, tornam o processo de difusão inaceitavelmente lenta dos reagentes e produtos para os locais ativos no interior dos cristais das zeólitas (YIN et al., 2015).

Deste modo, devido sua natureza microporosa, está pode restringir a sua utilização como peneiras moleculares ou catalisadores em processos que envolvam grandes moléculas de reagente (SASHKINA et al., 2014).

Esse fato limita o uso de zeólitas na purificação de água dos poluentes de alto peso molecular, tais como drogas, hormônios, pesticidas, cuja concentração em algumas fontes de água natural é baixa, mas superior que o nível de segurança. Para expandir o uso das zeólitas para estes tipos de processos, a acessibilidade dos locais catalíticos para moléculas grandes deve ser aumentada significativamente (SASHKINA et al., 2013).

Para amenizar a limitação de difusão dedevido aos microporos relativamente pequenos das zeólitas, esforços significativos para a preparação de zeólitas hierárquicas têm sido dedicados nos últimos anos. Zeólitas hierárquicas são caracterizadas pela presença de uma estrutura de poros bimodal, que contém ambos os microporos e mesoporos / macroporos (YIN et al., 2015).

2.2.2 Zeólita ZSM-5 mesoporosa

Comprovadamente as zeólitas, particularmente as ZSM-5, são materiais com grande potencial para utilização em processos de Fenton heterogêneo, devido suas propriedades intrínsecas (SASHKINA et al., 2013). Também é sabido que suas características estruturas, no caso a porosidade, pode ser modificada e melhorada para assim possuir uma maior gama de aplicabilidade e desempenho em suas múltiplas formas de uso (HOLM et al., 2011).

Sendo assim, atualmente, a busca por materiais zeólitas que combinam micro e mesoporosidade caracterizando uma estrutura de poros hierárquica tornou-se fonte de muitos estudos e pesquisas. Para promover a geração de mesoporosidade nas zeólitas ZSM-5 podem ser apontadas duas técnicas amplamente empregadas, sendo um de forma destrutiva de pós-síntese e outra construtiva de síntese direta (CHAL et al., 2011; KUSTOVA et al., 2007).

A primeira técnica de pós-síntese se baseia na extração seletiva de átomos da estrutura da zeólita, denominada como desmetalização onde esta pode promover a extração de átomos de alumínio caracterizando assim a desaluminação ou átomos de silício caracterizando a desilicalização. A desaluminação é obtida através de processos de calcinação, tratamento por vapor, lixiviação ácida e tratamentos químicos, já a desilicalização é realizada pela lixiviação alcalina com ou sem a presença de compostos orgânicos (CHAL et al., 2011).

Do ponto de vista prático, o processo de pós-tratamento se torna complexo, sendo que os métodos de desaluminação e desilicalização podem limitar significativamente a sua aplicação industrial. Além disso, se as zeólitas não forem adequadamente tratadas pode ocorrer à dissolução completa ou a perda de cristalinidade, conduzindo a efeitos prejudiciais sobre o desempenho catalítico (YIN et al., 2016; WEI e SMIRNIOTIS 2006; GAO et al., 2016).

Ao longo dos últimos anos, várias técnicas têm sido desenvolvidas que explicam a abordagem de síntese construtiva (CHAL et al., 2011). No entanto, pode se apontar a técnica que se utiliza de moldes (*templates*) como sendo a via mais simples e direta para geração de mesoporos nas zeólitas ZSM-5 (JACOBSEN et al., 2000). A técnica se baseia na utilização de dois tipos de moldes, os rígidos (*hard template*) e os macios (*soft template*), os quais se classificam pela sua natureza física (YIN et al., 2016). Podemos citar as nanofibras de carbono, nano tubos, carbono negro de fumo, polímeros como exemplos de moldes rígidos e para os moldes macios podem citar organossilanos, aminas, polímeros catiônicos entre outros (TAO et al., 2006; YIN et al., 2016).

O processo para geração dos mesoporos pelos moldes, por exemplo, pelo carbono negro de fumo é muito simples, basicamente este deve ser introduzido no gel de síntese da zeólita ZSM-5, a qual passa pelo processo hidrotermal para nucleação dos cristais os quais inicialmente crescem dentro dos poros do negro de fumo e, em seguida, se expandem ao entorno da partícula deste, assim após o termino da cristalização do material, estas partículas do carbono negro de fumo são removidas por calcinação controlada, deixando assim os chamados mesoporos na estrutura da zeólita. Com isso, as zeólitas no caso a ZSM-5, adquirem um distribuição bimodal de poros, ou seja, mantém sua estrutura original de microporos com adição de mesoporos, devido ao sistema de mesoporos intracristalinos adicionais, tendo uma ampla distribuição de tamanho de poro na gama de 10-100 nm (CHAL et al., 2011).

2.2.3 Preparação de catalisadores suportados

Os catalisadores sólidos podem ser classificados como mássicos ou suportados. Os catalisadores mássicos são normalmente formados por uma única fase ativa, cujas composições da superfície e do interior das partículas são pouco diferentes ou pelo menos, tem natureza química semelhante. Já nos catalisadores suportados a fase ativa está dispersa num suporte inerte ou que constitui uma segunda fase ativa (bifuncionais), onde a natureza da superfície das partículas, contendo a fase ativa, é quimicamente diferente do interior.

Segundo Lillo e Fica, (2006) a preparação de catalisadores suportados pode ser caracterizada por uma sequência de etapas que envolvem a preparação do suporte, deposição de um sal de ferro (nitrato, acetato) sobre o suporte, remoção do solvente por secagem, calcinação para decomposição do sal de ferro com a consequente formação do óxido e posterior lavagem para a remoção de impurezas. Nesta técnica de preparação o solvente utilizado normalmente é água, condição que proporciona a formação de partículas de grande tamanho e normalmente aglomeradas entre si.

Zamora et al. (2013) relata a deposição de óxido de ferro nanoestruturado, realizando etapas de impregnação, dispersão e tratamento térmico, sendo que a impregnação é realizada incorporando sal de ferro dissolvido em álcool isopropílico sobre o suporte, evaporando o solvente por aquecimento no interior de banho de ultrasson, com a finalidade de auxiliar na dispersão e posterior calcinação em mufla, em atmosfera oxidante, com a finalidade de formar a fase ativa (óxido de ferro). Segundo o autor, a utilização de álcool isopropílico, que atua

como agente complexante proporciona condições para a obtenção de nanopartículas de óxido de ferro. Estes resultados mostram que o tipo de solvente empregado na preparação do catalisador afeta de forma significativa o tamanho das partículas de óxido de ferro.

3 ARTIGO I: Preparação do sistema Fe₂O₃/ZSM-5 para uso como catalisador na reação foto-Fenton

(Preparation of Fe₂O₃/ZSM-5 system for use as catalyst in photo-Fenton reaction)

*J. S. de Oliveira, F. C. Drumm, M. A. Mazutti, E. L. Foletto, S. L. Jahn
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa
Maria, 97.105-900, Santa Maria, RS, Brasil
efoletto@gmail.com*

O presente artigo foi aceito e está prestes a ser publicado na revista “Cerâmica” ISSN 0366-6913 versão impressa ISSN 1678-4553 versão on-line.

Preparação do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ para uso como catalisador na reação foto-Fenton

(Preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ system for use as catalyst in photo-Fenton reaction)

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

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97.105-900, Santa Maria, RS, Brasil

efoletto@gmail.com

Resumo

Este trabalho objetivou a preparação da zeólita ZSM-5 suportada com nanopartículas de óxido de ferro para uso como catalisador na degradação de um poluente orgânico em solução aquosa a partir do processo foto-Fenton. A zeólita foi preparada usando gel nucleante como indutor de formação da estrutura tipo MFI. Nanopartículas de óxido de ferro foram suportadas sobre a zeólita através da técnica de impregnação incipiente. Além disso, nanopartículas de óxido de ferro foram preparadas para fins de comparação entre as atividades catalíticas na reação foto-Fenton. Os materiais produzidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de adsorção/dessorção de nitrogênio. Os resultados revelaram a formação do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ com propriedades intrínsecas, que resultaram numa satisfatória atividade catalítica, sendo superior ao óxido de ferro. Além disso, esse sistema apresentou uma excelente atividade e estabilidade após três ciclos de reuso. Portanto, o material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ produzido neste trabalho apresenta-se como um catalisador promissor para uso na reação foto-Fenton para a degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas.

Palavras-chave: Síntese, ZSM-5, Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, foto-Fenton.

Abstract

The aim of this work was to prepare ZSM-5 zeolite-supported iron oxide nanoparticles for use as a catalyst in the degradation of an organic pollutant in aqueous solution through the photo-Fenton process. ZSM-5 zeolite was prepared using nucleation gel to induce the formation of MFI type structure. Iron oxide nanoparticles were supported on the zeolite by incipient wetness impregnation technique. Moreover, iron oxide nanoparticles were prepared for comparison purposes between the catalytic activities in photo-Fenton reaction. The produced materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and analysis of nitrogen adsorption-desorption isotherms. The results revealed the formation of Fe₂O₃/ZSM-5 system containing intrinsic properties, resulting in a satisfactory catalytic activity, being higher than the iron oxide. In addition, the system presented an excellent activity and stability after three reuse cycles. Therefore, the Fe₂O₃/ZSM-5 system prepared in this work is a promising catalyst for use in photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants in aqueous solutions.

Keywords: *Synthesis, ZSM-5, Fe₂O₃, Fe₂O₃/ZSM-5, photo-Fenton.*

INTRODUÇÃO

Corantes orgânicos são amplamente usados por diferentes indústrias como têxtil, coureira, alimentos e farmacêutica e, se descartados de forma inadequada, podem causar sérios problemas ambientais [1]. Processos biológicos e físico-químicos (adsorção, flotação, floculação, filtração, sedimentação, extração) têm sido amplamente utilizados para tratamento de efluentes industriais [2, 3]. Nas últimas décadas, processos oxidativos avançados (POAs) tem recebido grande destaque por ser uma tecnologia emergente para a degradação de poluentes orgânicos em efluentes aquosos. Dentre os diversos tipos de POAs existentes [4], a reação heterogênea Fenton tem sido empregada com sucesso na degradação de diversos poluentes orgânicos [5, 6, 7]. A tecnologia Fenton consiste na combinação de peróxido de hidrogênio e cátions ferro em um meio aquoso, produzindo radicais altamente reativos (HO[•]) [8], levando à oxidação do poluente orgânico. Na presença de luz (conhecida como reação foto-Fenton), a velocidade de degradação do poluente aumenta significativamente [9, 10].

Vários materiais sólidos a base de ferro tais como Fe₂O₃ [11], ZnFe₂O₄ [12], FeOOH [13], CuFe₂O₄ [14] e FeWO₄ [15] tem sido empregados como catalisadores heterogêneos para

essa reação. A fim de aumentar a interação entre as moléculas poluentes e os radicais HO[•] formados na superfície do catalisador, proporcionando maior velocidade da reação, vários materiais tem sido usado como suportes para o ferro tais como zeólitas [16, 17], argilas [18, 19], carvão ativado [20], nanotubos de carbono [21], polímeros [22, 23] e óxidos de silício [24] e de alumínio [25]. Devido às suas propriedades intrínsecas tais como alta porosidade e área específica, estabilidade térmica e alto poder de adsorção [26], as zeólitas têm sido usadas em uma vasta gama de reações, incluindo a Fenton. Em particular, a zeólita do tipo MFI (ZSM-5) [27, 28] contendo ferro (podendo ser incorporado por impregnação incipiente, troca iônica ou rota hidrotérmica) têm provado ser um catalisador eficiente para a reação Fenton [29]. No entanto, a zeólita ZSM-5 mais comumente testada para essa reação é aquela trocada ionicamente com ferro, a qual tem sido usada para a degradação de diferentes moléculas [30, 31, 32].

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo suportar nanopartículas de óxido de ferro sobre a zeólita ZSM-5 (Fe₂O₃/ZSM-5) para posterior uso como catalisador na reação foto-Fenton para degradar o corante amaranto. A ZSM-5 foi preparada usando gel nucleante como indutor de formação da estrutura tipo MFI, enquanto que as partículas de óxido de ferro foram suportadas pelo método de impregnação incipiente. Além disso, óxido de ferro (Fe₂O₃) foi preparado e usado como referência a fim de comparar as atividades catalíticas na degradação do corante.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos materiais

A síntese da zeólita ZSM-5 foi desenvolvida de acordo com a metodologia descrita na referência [33], o qual emprega gel nucleante como indutor de formação da estrutura tipo MFI. Essa metodologia possui algumas vantagens como a necessidade de baixa quantidade de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) (reagente de alto custo) na síntese da zeólita e o curto tempo de cristalização da mesma. A composição molar do gel de síntese foi a seguinte: SiO₂: 0,033 Al₂O₃: 0,6 Na₂O: 0,001 TPA₂O: 25 H₂O: 0,2 OH⁻. O gel nucleante foi preparado com a seguinte composição molar: SiO₂: 0,3 Na₂O: 0,05 TPA₂O: 24 H₂O: 0,3 OH⁻. Essas composições foram determinadas a fim de resultar uma zeólita com razão Si/Al igual a 30. Como fonte de silício foram empregados silicato de sódio (Na₂SiO₃, Na₂O: 53%; SiO₂: 47%, Sigma Aldrich) e sílica fumê (SiO₂, 0,2–0,3 μm, Sigma Aldrich). Como fonte de alumínio foi

empregado sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Sigma Aldrich). Na preparação do gel nucleante foi empregado hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) (Sigma Aldrich, 20% v/v). Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , 95,0 %, Vetec) foi empregado para reduzir a alcalinidade do meio de forma que o teor de íons OH^- livres atingissem o nível previamente definido. Inicialmente, foi preparado o gel de síntese tomando como base as quantidades estequiométricas previamente estabelecidas e, ao final do processo, foi adicionado 1% (em massa) de gel nucleante. A cristalização do gel de síntese foi realizada pelo método hidrotérmico estático, no interior de copos de teflon acoplados a autoclaves de aço inoxidável, a 170 °C por 24 h. Após, o sólido formado foi lavado com água deionizada e seco por 12 h a 110 °C.

A impregnação das nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) sobre a ZSM-5 foi baseada na metodologia descrita na referência [34], que envolve três etapas: impregnação incipiente, dispersão das partículas e o tratamento térmico. A impregnação consistiu na adição de nitrato férrico nonahidratado em álcool isopropílico sob agitação, suficiente para gerar 7% (em massa) de Fe_2O_3 sobre a zeólita. A solução resultante foi adicionada à zeólita e a suspensão formada foi, então, sonicada a 60 °C (Branson Ultrasonic Cleaner, 2510R-MT), até a evaporação total do álcool isopropílico, de forma a obter a melhor dispersão possível do metal na superfície da zeólita. A seguir, o material sólido foi submetido a tratamento térmico de 250 °C por 4 h em forno mufla (Forno 3000 3P EDG), com a finalidade de decompor o nitrato e, conseqüente, formação do óxido de ferro sobre a superfície da ZSM-5 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$).

Para a obtenção de nanopartículas do óxido de ferro (Fe_2O_3), foram realizadas somente as etapas de evaporação do solvente com auxílio de ultrassom, e posterior calcinação, nas mesmas condições empregadas na preparação do óxido de ferro suportado.

Caracterização dos materiais

Os sólidos formados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), usando um aparelho Rigaku modelo Miniflex 300, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, com passo de 0,03° (em 2 θ) e tempo de aquisição de 0,5 s. O tamanho médio (D) das nanopartículas produzidas de Fe_2O_3 foi determinado através da equação de Scherrer [35]: $D = K \cdot \lambda / (h_{1/2} \cdot \cos \theta)$, onde K é a constante de Scherrer (0,9), λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes (0,1541 nm), $h_{1/2}$ é a largura a meia-altura do pico de maior intensidade e θ corresponde a posição desse pico (neste trabalho, para o óxido

de ferro, $2\theta = 35,45^\circ$). Pellets de sílica-alumina (No. 004-16821-00) foi usado como material padrão para aferir o difratômetro de raios-X. Área específica, volume de poros e tamanho médio dos poros foram determinados a partir da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio com o aparelho Micromeritics ASAP 2020, onde as amostras foram previamente tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo. As imagens das partículas das amostras foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (equipamento FEI Inspect S50), enquanto que o teor de Si e de Al da zeólita ZSM-5 foi determinado por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Ensaaios catalíticos

Para os ensaios foto-Fenton, utilizou-se como molécula poluente modelo, o corante azo Amaranto (CAS n. 915-67-3; fórmula química: $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$; massa molecular: $604,47\text{ g mol}^{-1}$), o qual é largamente usado em indústrias farmacêuticas. As reações foram feitas em um recipiente de vidro (béquer de 250 mL) sob um agitador magnético, com uma lâmpada fluorescente comercial (85 W, Empalux) localizada acima do recipiente. Os experimentos foram realizados empregando uma relação de 0,5 g de catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ por litro de solução de corante, enquanto que, para o ensaio com o Fe_2O_3 , foi empregado 0,035 g deste material por litro de solução, já que esta quantidade corresponde ao teor de Fe_2O_3 contido no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$. A concentração do corante na solução foi 50 mg L^{-1} . A solução foi ajustada ao $\text{pH} = 3$ com ácido sulfúrico diluído (H_2SO_4 , $0,1\text{ mol L}^{-1}$). Antes de iniciar a reação foto-Fenton, a solução (100 mL) foi agitada na presença do catalisador até atingir o equilíbrio de adsorção. Então, adicionou-se 8 mmol L^{-1} de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e a lâmpada foi ligada, dando início à reação. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. Amostras foram retiradas no decorrer da reação com auxílio de uma seringa acoplada com filtro de $0,45\text{ }\mu\text{m}$. A concentração do corante na solução reacional foi determinada pela leitura da cor em um espectrofotômetro UV-vis (Bel Photonics, SP1105), no comprimento de onda de máxima absorvância, 520 nm. A eficiência de descoloração (ED , %) foi determinada através da seguinte expressão: $ED (\%) = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$, onde: A_t é a absorvância no tempo de reação t ; A_0 é a concentração inicial de corante, antes da reação.

Por último, a reciclabilidade do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ foi estudada a fim de verificar sua eficiência e estabilidade na descoloração da solução após três ensaios consecutivos. A fim de avaliar a estabilidade do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, o teor de ferro lixiviado na solução

após a reação foi determinado por espectrometria de absorção atômica de chama (equipamento Agilent 240FS).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais

A Fig. 1 apresenta os difratogramas de raios-X do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ (Fig. 1a) e Fe_2O_3 (Fig. 1b). O difratograma da Fig. 1a apresentou picos intensos e característicos da zeólita ZSM-5 [26, 28], confirmando a formação da estrutura do tipo MFI [27]. Mesmo com a presença de 7% (em massa) do óxido de ferro, não se verificou a presença de uma nova fase cristalina ou qualquer pico característico deste óxido. A Fig. 1b apresenta o difratograma do óxido de ferro, no qual todos os picos de difração podem ser indexados como uma estrutura romboédrica pura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de acordo com o cartão JCPDS No. 33-0664, e comparável a outros difratogramas relatados na literatura para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [36, 37, 38]. Nenhum outro pico foi observado além daqueles da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, indicando a alta pureza do material produzido.

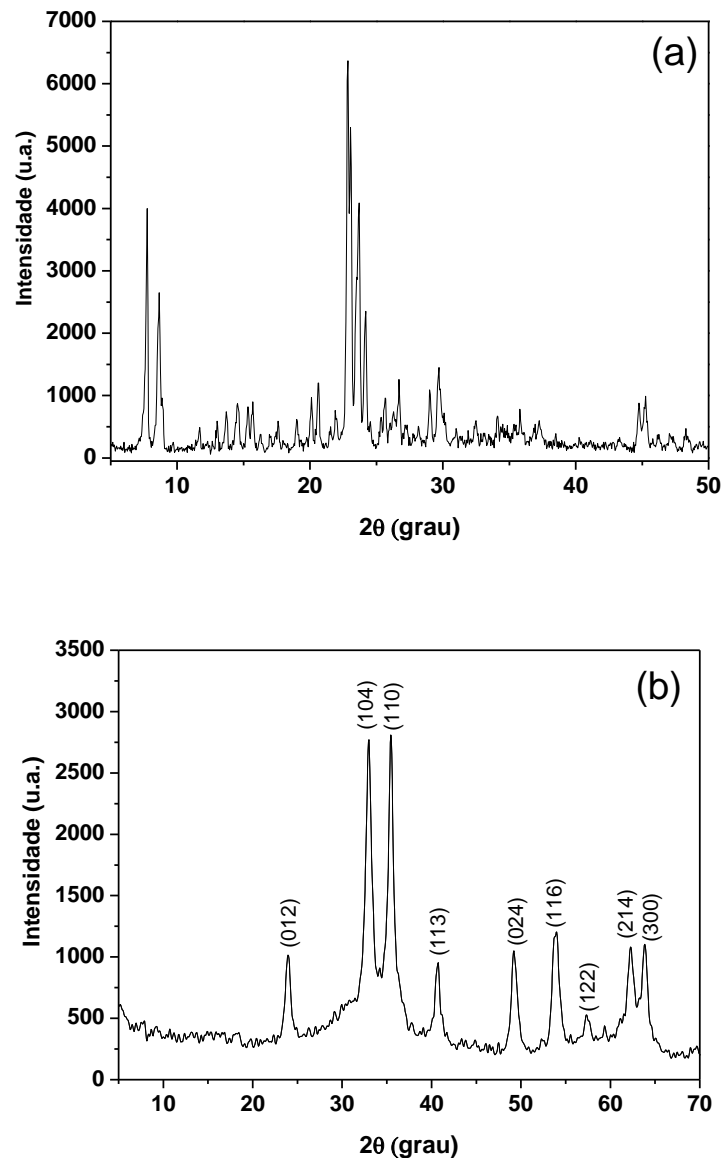
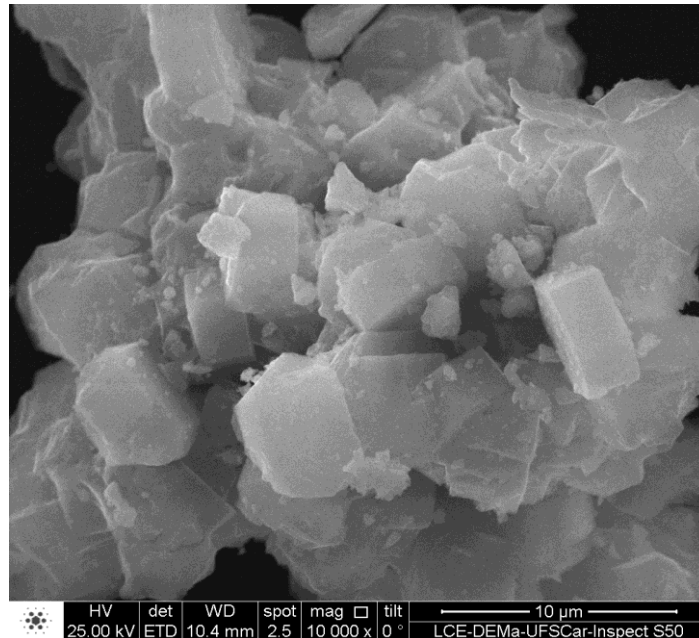


Figura 1: Difratoogramas de raios-X das amostras (a) Fe₂O₃/ZSM-5 e (b) α-Fe₂O₃.

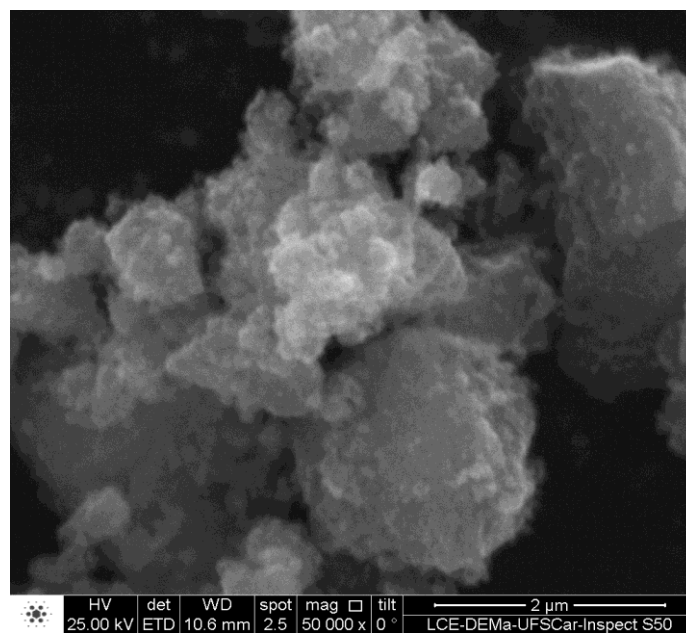
[Figure 1: X-ray diffratograms of samples (a) Fe₂O₃/ZSM-5 and (b) α-Fe₂O₃.]

A Fig. 2 apresenta as imagens das amostras Fe₂O₃/ZSM-5 (Fig. 2a) e α-Fe₂O₃ (Fig. 2b). Pode-se observar na Fig. 2a, que os cristais do material Fe₂O₃/ZSM-5 apresentaram uma forma irregular, com dimensões na faixa de 2-5 μm. Para o óxido de ferro (Fig. 2b), observam-se aglomerados formados por pequeníssimas partículas com tamanho médio de 4 nm, determinado a partir da equação de Scherrer [35]. Este resultado indica que a metodologia de preparação de óxido de ferro empregado neste trabalho permite a obtenção de partículas em escala nanométrica. Para fins de comparação, tamanho médio de nanopartículas de α-Fe₂O₃ de 3 nm foi encontrado através do uso do método de síntese sonoquímica [39]. O teor de Si e de Al

determinado por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X na amostra ZSM-5, antes da impregnação com óxido de ferro, indicou uma razão Si/Al de 31,5.



(a)



(b)

Figura 2: Microscopia eletrônica das amostras (a) Fe₂O₃/ZSM-5 (Ampliação: 10.000 X) e (b) α-Fe₂O₃ (Ampliação: 50.000 X).

[Figure 2: Electron microscopy of samples (a) Fe₂O₃/ZSM-5 (Magnification: 10,000 X) and (b) α-Fe₂O₃ (Magnification: 50,000 X).]

A Fig. 3 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras α -Fe₂O₃ (Fig. 3a), ZSM-5 e Fe₂O₃/ZSM-5 (Fig. 3b), bem como as suas curvas de distribuição do tamanho de poros (Fig. 3c). Da Fig. 3a, observa-se que as isotermas da amostra α -Fe₂O₃ são do tipo IV (de acordo com a classificação IUPAC [40]), com um grande *loop* de histerese, indicando um material com estrutura mesoporosa. Entretanto, essa mesoporosidade pode estar associada aos espaços vazios formados entre os aglomerados de nanocristais [41]. No caso da zeólita ZSM-5 (antes da impregnação com ferro), as isotermas mostradas na Fig. 3b, apresentam comportamento do tipo I, indicando que o material apresenta predominância de microporosidade [40]. Para as isotermas correspondentes ao sistema Fe₂O₃/ZSM-5 (Fig. 3b), observa-se que o volume de adsorção é alto em pressões relativas baixas ($p/p_0 < 0,1$), indicando microporosidade, e observa-se também um *loop* de histerese na região acima de $p/p_0 = 0,4$, indicando presença de mesoporos. Portanto, essa amostra apresenta isotermas cujo comportamento corresponde a uma combinação do tipo I e IV, indicando a presença de microporos associados com mesoporos. Isotermas combinadas do tipo I e IV têm sido reportadas na literatura para descrever o comportamento da zeólita ZSM-5 impregnada com fósforo e boro [41]. Assim, a mesoporosidade do sistema Fe₂O₃/ZSM-5 pode ser atribuída à contribuição do óxido de ferro mesoporoso suportado sobre a ZSM-5 microporosa. A Fig. 3c aponta que a amostra de α -Fe₂O₃ possui tamanho de poros distribuídos predominantemente na região mesoporosa ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$), enquanto as amostras ZSM-5 e Fe₂O₃/ZSM-5, nas regiões de microporos ($d < 2 \text{ nm}$) e micro/mesoporos, respectivamente. Os parâmetros texturais das amostras encontram-se na Tabela I. Como destaque, pode-se verificar que a impregnação com óxido de ferro sobre a ZSM-5 (sistema Fe₂O₃/ZSM-5) diminuiu o volume de microporos e aumentou o volume de mesoporos quando comparado ao suporte ZSM-5. Esse fato é benéfico para fins catalíticos, pois proporciona uma maior acessibilidade de moléculas reagentes grandes na superfície porosa do catalisador, acelerando a reação.

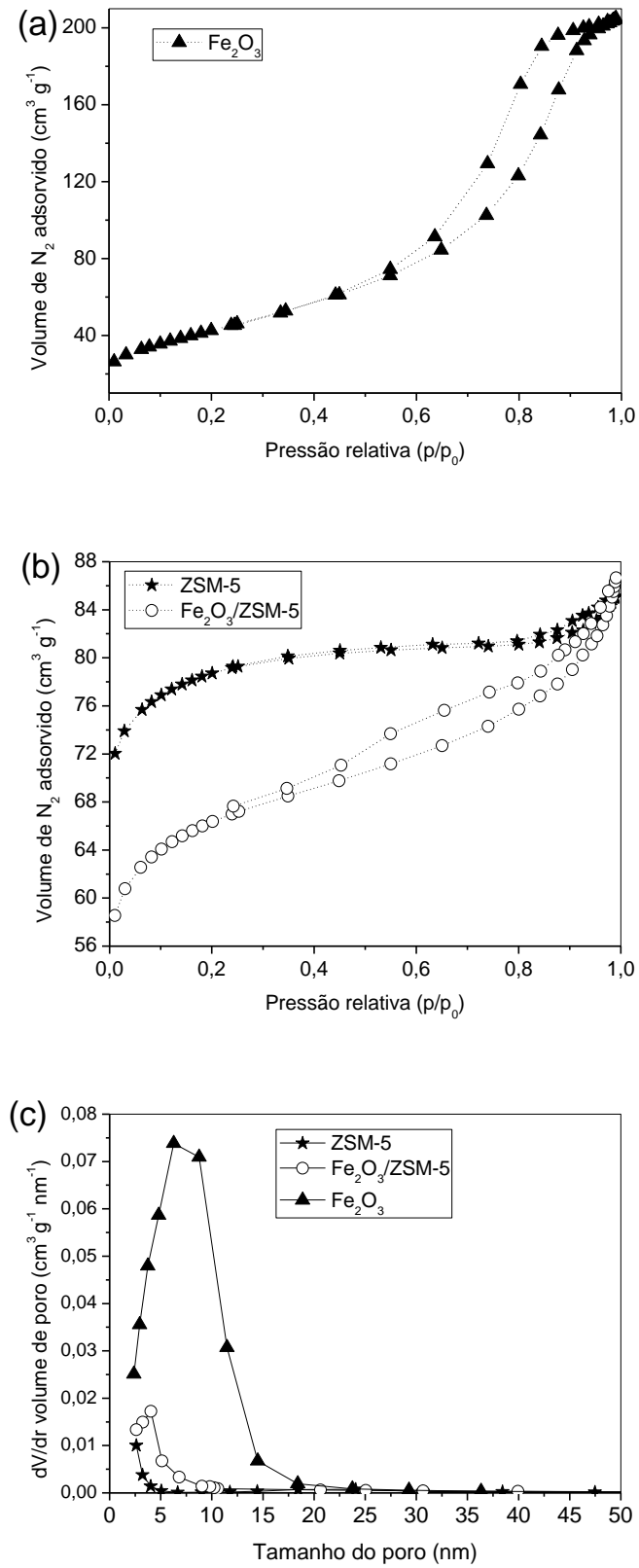


Figura 3: Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras (a) Fe_2O_3 , (b) ZSM-5 e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, e suas (c) curvas de distribuição do tamanho de poro.

[Figure 3: Nitrogen adsorption-desorption isotherms of samples (a) Fe_2O_3 , (b) ZSM-5 and Fe_2O_3 /ZSM-5, and their (c) pore-size distribution curves.]

Tabela I - Propriedades físicas das amostras.

[Table I: Physical properties of samples.]

Amostra	Área ($m^2 g^{-1}$)			Volume de Poros ($cm^3 g^{-1}$)			Diâmetro médio dos poros (nm)
	Área (BET)	Microporosa	Externa	Microporos	Mesoporos	Total	
ZSM-5	264	225	39	0,105	0,03	0,135	2 nm
Fe_2O_3	155	0	155	0	0,315	0,315	8 nm
Fe_2O_3 /ZSM-5	224	174	50	0,081	0,051	0,132	3,5 nm

Atividade catalítica

A Fig. 4 apresenta os resultados da eficiência de descoloração da solução contendo o corante Amarantho para os catalisadores Fe_2O_3 /ZSM-5 e Fe_2O_3 nas condições foto-Fenton (na presença de irradiação) e Fenton (sem irradiação), ambas na presença de peróxido de hidrogênio. Além disso, ensaios preliminares foram realizados apenas com os catalisadores com e sem irradiação ou com peróxido de hidrogênio com e sem irradiação na ausência de catalisador, apresentando eficiências desprezíveis. Logo, atividades catalíticas foram somente observadas nas condições foto-Fenton e Fenton, conforme mostrado na Fig. 4. Entretanto, na condição Fenton, menos de 20% de descoloração foi observado para ambos os catalisadores. Assim, descoloração significativa somente foi observada para o sistema catalisador/luz visível/ H_2O_2 (foto-Fenton). Conforme mostrado na Fig. 4, descoloração total foi obtida em 45 min de reação com o uso do catalisador Fe_2O_3 /ZSM-5, enquanto que 55% foi obtido nesse mesmo tempo com o uso do Fe_2O_3 . Isso demonstra que o sistema Fe_2O_3 /ZSM-5 possui uma alta eficiência para degradar o poluente orgânico Amarantho. Esse comportamento pode ser atribuído a uma combinação de fatores associados tais como maior área específica do sistema Fe_2O_3 /ZSM-5 e presença de mesoporosidade, hidrofobicidade do suporte e a alta cristalinidade do Fe_2O_3 , resultando em um efeito sinérgico entre os materiais acoplados Fe_2O_3

e ZSM-5. A hidrofobicidade da ZSM-5 facilita a adsorção de moléculas de água, proporcionando um maior contato dessas com as nanopartículas de óxido de ferro suportado, resultando em mais radicais HO[•] formados, e assim, aumentando a degradação das moléculas do corante. Além disso, a grande área específica e a mesoporosidade do sistema Fe₂O₃/ZSM-5 proporcionam um maior contato e difusão das moléculas do corante dentro dos poros das suas partículas, contribuindo para o estreito contato entre os radicais HO[•] formados e as moléculas do corante, aumentando assim, a velocidade de reação.

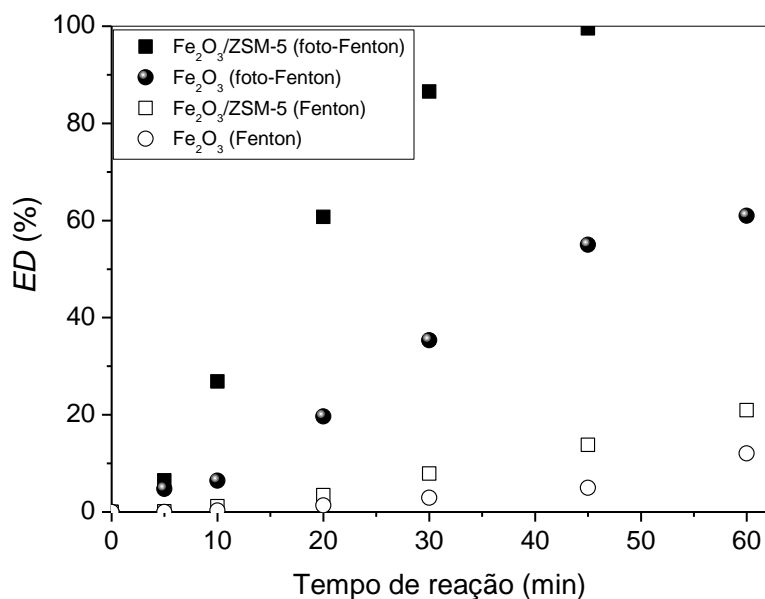


Figura 4: Eficiência de descoloração para os diferentes catalisadores nas reações foto-Fenton e Fenton.

[Figure 4: Decolorization efficiency for the different catalysts in photo-Fenton and Fenton reactions.]

A reciclabilidade do catalisador Fe₂O₃/ZSM-5 foi realizada em três ciclos consecutivos em 45 min de reação cada, cujos resultados estão demonstrados na Tabela 2. A eficiência de descoloração do catalisador após três ensaios consecutivos foi de 88%, demonstrando uma satisfatória eficiência desse material para a reação foto-Fenton na degradação do corante Amarantho. Ainda, o teor de ferro lixiviado foi muito baixo, menos de 1 mg L⁻¹, o qual está bem abaixo do valor estabelecido pela legislação ambiental brasileira (CONAMA) [42] para descarte em efluentes, que é de 15 mg L⁻¹. Isso indica uma satisfatória estabilidade do material produzido neste trabalho para uso como catalisador na reação heterogênea foto-Fenton para degradação de poluente orgânico em solução aquosa.

Tabela II - Eficiência de descoloração e lixiviação de ferro do catalisador Fe₂O₃/ZSM-5 após três ciclos consecutivos.

[Table II - Decolorization efficiency and leaching of iron from Fe₂O₃/ZSM-5 catalyst after three consecutive cycles.]

Número de ensaios	ED, %	Ferro lixiviado (mg L ⁻¹)
1	100	0,75
2	94	0,36
3	90	0,20

CONCLUSÕES

A preparação do material Fe₂O₃/ZSM-5 apresentada neste trabalho, cuja síntese do suporte ZSM-5 empregando gel nucleante, e a sua impregnação com nanopartículas de Fe₂O₃ pelo método de impregnação incipiente, propiciou a formação de um catalisador com propriedades intrínsecas para a reação foto-Fenton. Tais propriedades foram relevantes para a degradação efetiva do corante amarantho, usado como molécula poluente nesta reação. Os resultados mostraram que o sistema Fe₂O₃/ZSM-5 foi significativamente mais eficiente em relação ao óxido de ferro usado como referência na degradação do corante. Além disso, a eficiência e estabilidade do catalisador Fe₂O₃/ZSM-5 foi altamente mantida após três ciclos de reuso, demonstrando que este catalisador pode ser muito promissor para a degradação de poluentes orgânicos presentes em soluções aquosas.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelas bolsas de estudo dos autores J.S.O. e F.C.D.

REFERÊNCIAS

- [1] R. D. Combes, R. B. Haveland-Smith, *Mutat. Res.* **98** (1982) 101.
 [2] W. L. Liew, M. A. Kassim, K. Muda, S. K. Loh, A. C. Affam, *J. Environ. Manage.* **149** (2015) 222.

- [3] C. Prasse, D. Stalter, U. Schulte-Oehlmann, J. Oehlmann, T. A. Ternes, *Water Res.* **87** (2015) 237.
- [4] J. L. Wang, L. J. Xu, *Critical Reviews Environ. Sci. Technol.* **42** (2012) 251.
- [5] C. G. Anchieta, G. L. Dotto, M. A. Mazutti, R. C. Kuhn, G. C. Collazzo, O. Chiavone-Filho, E. L. Foletto, *Des. Water Treat.* **55** (2015), DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1070761>
- [6] E. Casbeer, V. K. Sharma X. Z. Li, *Sep. Purif. Technol.* **87** (2012) 1.
- [7] M. R. Baldissera, M. R. A. da Silva, C. A. Silveira, R. M. Lima, S. A. Maia, M. R. da Silva, D. A. W. Soares, R. Gimenes, *Cerâmica* **60** (2014) 52.
- [8] J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 944.
- [9] C. G. Anchieta, A. Cancelier, M. A. Mazutti, S. L. Jahn, R. C. Kuhn, A. Gundel, O. Chiavone-Filho, E. L. Foletto, *Materials (Basel)* **7** (2014) 6281.
- [10] X. Lv, Y. Xu, K. Lv, G. Zhang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **173** (2005) 121.
- [11] G. M. S. ElShafei, F. Z. Yehia, O. I. H. Dimitry, A. M. Badawi, G. Eshaq, *Chemosphere* **139** (2015) 632.
- [12] C. G. Anchieta, E. C. Severo, C. Rigo, M. A. Mazutti, R. C. Kuhn, E. I. Muller, E. M. M. Flores, R. F. P. M. Moreira, E. L. Foletto, *Mater. Chem. Phys.* **160** (2015) 141.
- [13] Z. Xu, M. Zhang, J. Wu, J. Liang, L. Zhou, B. Lǔ, *Water Sci. Technol.* **68** (2013) 2178.
- [14] Y. Wang, H. Zhao, M. Li, J. Fan, G. Zhao, *Appl. Catal. B: Environ.* **147** (2014) 534.
- [15] E. C. Severo, C. G. Anchieta, V. S. Foletto, R. C. Kuhn, G. C. Collazzo, M. A. Mazutti, E. L. Foletto, *In Press*, Disponível em: <http://wst.iwaponline.com/content/early/2015/10/25/wst.2015.469>
- [16] F. Chen, Y. Li, W. Cai, J. Zhang, *J. Hazard. Mater.* **177** (2010) 743.
- [17] W. Wang, M. Zhou, Q. Mao, J. Yue, X. Wang, *Catal. Commun.* **11** (2010) 937.
- [18] E. G. Garrido-Ramírez, M. L. Mora, J. F. Marco, M. S. Ureta-Zañartu, *Appl. Clay Sci.* **86** (2013) 153.
- [19] D. V. Kerkez, D. D. Tomašević, G. Kozma, M. R. Bečelić-Tomin, M. D. Prica, S. D. Rončević, Á. Kukovecz, B. D. Dalmacija, Z. Kónya, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45** (2014) 2451.
- [20] H. Lan, A. Wang, R. Liu, H. Liu, J. Qu, *J. Hazard. Mater.* **285** (2015) 167.
- [21] V. Cleveland, J. P. Bingham, E. Kan, *Sep. Purif. Technol.* **133** (2014) 388.
- [22] L. F. González-Bahamón, F. Mazille, L. N. Benítez, C. Pulgarín, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **217** (2011) 201.

- [23] F. Mazille, A. Moncayo-Lasso, D. Spuhler, A. Serra, J. Peral, N. L. Benítez, C. Pulgarin, *Chem. Eng. J.* **160** (2010) 176.
- [24] Z. Miao, S. Tao, Y. Wang, Y. Yu, C. Meng, Y. Na, *Micropor. Mesopor. Mater.* **176** (2013) 178.
- [25] C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio, *Chem. Eng. J.* **268** (2015) 280.
- [26] G. Giannetto Pace, A. Montes, G. Rodríguez-Fuentes, *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, 2nd Edition, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas (2000).
- [27] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 4th Edition, The Structure Commission of the International Zeolite Association, 2001. Disponible em: <http://www.iza-structure.org/databases/books/Collection_4ed.pdf>
- [28] E. L. Foletto, N. C. Kuhnén, H. J. José, *Cerâmica* **46** (2000) 210.
- [29] S. Navalón, M. Alvaro, H. Garcia, *Appl. Catal. B: Environ.* **99** (2010) 1.
- [30] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, M. G. Verduna, *Catal. Today* **55** (2000) 61.
- [31] A. Cihanoglu, G. Gündüz, M. Dükkancı, *Appl. Catal. B: Environ.* **165** (2015) 687.
- [32] C. Yaman, Gönül Gündüz, *J. Environ. Health Sci. Eng.* (2015) 13:7, DOI: <http://dx.doi.org/10.1186/s40201-015-0162-6>
- [33] D. Stamires, Y. L. Lam, J. Gorne, R. Wasserman, J. C. M. Ferreira, J. da Silva, Nucleating gel, process for its preparation, and its use in the synthesis of MFI-type zeolite. Patent Cooperation Treaty (PCT), no. WO/2006/087337, 2006. Disponible em: <<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2006087337>>
- [34] R. M. R. Zamora, A. A. M. Pérez, R. Schouwenaars, Process for producing a Fenton-type nanocatalyst of iron oxide nanoparticles supported in porous materials for the oxidation of pollutants present in water. European Patent Office, no. MX2012000450, 2013. Disponible em: <<http://worldwide.espacenet.com>>
- [35] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Edition, Prentice-Hall Inc., New Jersey (2001).
- [36] W. Qin, C. Yang, R. Yi, G. Gao, *J. Nanomater.* (2011). DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2011/159259>
- [37] Y. Jiao, Y. Liu, F. Qu, A. Umar, X. Wu, *J. Colloid. Interface Sci.* **451** (2015) 93.
- [38] C. Zhang, Z. Yu, G. Zeng, B. Huang, H. Dong, J. Huang, Z. Yang, J. Wei, L. Hu, Q. Zhang, *Chem. Eng. J.* **284** (2016) 247.
- [39] X. N. Xu, Y. Wolfus, A. Shaulov, Y. Yeshurun, I. Felner, I. Nowik, Yu. Koltypin, A. Gedanken, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 4611.

[40] K. S. W. Sing. Pure Appl. Chem. **54** (1982) 2201.

[41] R. Lu, H. Tangbo, Q. Wang, S. Xiang, J. Natural Gas Chem. **12** (2003) 56.

[42] 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>

4 ARTIGO II: Síntese da zeólita ZSM-5 hierarquicamente mesoporosa impregnada com óxido de ferro para aplicação na reação foto-Fenton

J. S. de Oliveira, S. L. Jahn, E. L. Foletto*

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97.105-900, Santa Maria, RS, Brasil

**E-mail: sergiojahn@gmail.com*

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

Síntese da zeólita ZSM-5 hierarquicamente mesoporosa impregnada com óxido de ferro para aplicação na reação foto-Fenton

*J. S. de Oliveira, S. L. Jahn**

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97.105-900, Santa Maria, RS, Brasil

**E-mail: sergiojahn@gmail.com*

Artigo a ser submetido a um periódico na área de Engenharias II

Resumo

Zeólita ZSM-5 hierarquicamente mesoporosa foi sintetizada e suportada com óxido de ferro para uso como catalisador na reação foto-Fenton. A síntese do suporte foi realizada utilizando um método alternativo empregando gel nucleante e partículas de carbono como agente de mesoporosidade. Posteriormente, ZSM-5 hierárquica contendo ferro na forma de óxido de ferro (Fe_2O_3) foi preparada e usada como catalisador na degradação de um poluente orgânico. Para comparação, ZSM-5 preparada sem a presença de carbono, e impregnada com ferro foi usada nos testes catalíticos. Os resultados demonstraram que os mesoporos formados dentro da ZSM-5 foram influenciados pela quantidade de carbono usado, sendo superior àqueles da ZSM-5 preparada sem carbono. O excelente desempenho de degradação do sistema hierárquico $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ foi atribuído ao aumento de porosidade gerado pela presença de carbono usado na síntese da ZSM-5. Portanto, a hierarquia da porosidade da ZSM-5 contendo ferro resultou em um melhoramento significativo das propriedades catalíticas.

Palavras-chave: ZSM-5 mesoporosa, carbono, zeólita MFI, reação foto-Fenton, corante

Abstract

Hierarchical mesoporous ZSM-5 was synthesized and supported with iron oxide for use as a catalyst in the photo-Fenton reaction. The synthesis support was performed using an alternative method employing nucleating gel and carbon particles as mesoporous structure-directing agent. Thereafter, hierarchical ZSM-5 containing iron on in the form of iron oxide (Fe_2O_3) was prepared and used as a catalyst for the organic pollutant degradation. For comparison, ZSM-5 prepared without the presence of carbon and impregnated with iron was used in the catalytic tests. The results showed that the amount of mesopores formed inside the ZSM-5 was influenced by the amount of carbon used, being higher than those of ZSM-5 prepared without carbon. The excellent pollutant degradation performance of the hierarchical Fe_2O_3 /ZSM-5 system was attributed to the increase in porosity, generated by presence of carbon used in the preparation of ZSM-5. Therefore, the hierarchy of the ZSM-5 porosity resulted in a significant improvement of the catalytic properties.

Keywords: *Mesoporous ZSM-5, carbon, MFI-type zeolite, photo-Fenton reaction, dye*

1. Introdução

Atualmente, as técnicas oxidativas são, sem dúvida, as rotas mais promissoras quanto à mineralização total de poluentes orgânicos no tratamento de águas residuais (FOLETTTO et al., 2013; SHAHIDI et al., 2015). Os processos oxidativos avançados (POAs) estão sendo amplamente utilizados para degradar poluentes orgânicos a partir de soluções aquosas (ANCHIETA et al., 2015; COLLAZZO et al., 2012). Entre os POAs, o Fenton tradicional se caracteriza em um sistema homogêneo que consiste na oxidação catalítica de compostos orgânicos na presença de sais de ferro e peróxido de hidrogênio em pH ácido ($pH \leq 3$) (HOU et al., 2015).

A reação de Fenton tem provado ser um dos métodos mais eficazes para degradar os poluentes orgânicos persistentes nas águas residuais, mas ainda existem algumas limitações nos processos de Fenton tradicional (homogêneo) que devem ser superados. Uma dessas desvantagens consiste na produção de lama de ferro no final do processo, devido à necessidade de precipitação do hidróxido de ferro para sua separação, gerando um problema para disposição final desse resíduo (BOKARE e CHOI, 2014). Esse problema pode ser superado por meio de oxidação catalítica heterogênea no sistema de Fenton, sendo uma

alternativa promissora que evita este inconveniente, e ainda, permite a recuperação e reutilização dos catalisadores de ferro sólido. Por este motivo, o processo Fenton heterogêneo tem atraído cada vez mais atenção dos pesquisadores para remoção de poluentes orgânicos (SOON e HAMEED, 2013; JIANG et al., 2015; KASIRI et al., 2008).

Os catalisadores heterogêneos podem ser utilizados diretamente na reação química na forma de pós finamente divididos ou nano-estruturados, ou suportados em uma matriz, por meio da imobilização de íons de ferro ou de óxidos de ferro sobre suportes, que apresentam um excelente desempenho e praticabilidade (ZHUANG et al., 2015). Muitos pesquisadores têm utilizado suportes para ancorar semicondutores de ferro em busca de maior eficiência nos processos de oxidação catalítica (GAO et al., 2015; JIANG et al., 2015; YUAN et al., 2016). Entre os vários suportes disponíveis, a zeólita ZSM-5 é amplamente empregada devido às suas propriedades intrínsecas como, elevada área superficial específica, acidez, hidrofobicidade, estabilidade e seu baixo custo, tem sido amplamente utilizada como suporte de catalisadores nos processos de oxidação catalítica (CIHANOĞLU et al., 2015; GONZALEZ-OLMOS et al., 2012; QUEIRÓS et al., 2015). No entanto, a eficiência catalítica das zeólitas pode ser seriamente limitada devido à sua natureza microporosa, que restringe o acesso das moléculas reagentes para as regiões do interior dos cristais da zeólita (WEI e SMIRNIOTIS, 2006; SASHKINA et al., 2014). Sabendo que a acessibilidade das moléculas volumosas dos reagentes, aos sítios ativos do material zeolítico, é de suma importância para a eficiência do processo, se faz necessário a presença de mesoporosidade nas zeólitas para minimizar as restrições de difusividade (SASHKINA et al., 2013). Diferentes métodos têm sido utilizados para produzir mesoporosidade nas zeólitas (CHOU et al., 2006; TAO et al., 2006; PEREZ-RAMIREZ et al., 2008; SASHKINA et al., 2014; YU et al., 2015). As técnicas construtivas, ou seja, de rota direta que utiliza moldes (*templates*) tem mostrado ser um processo simples e eficiente, na geração de porosidade hierárquica nas zeólitas ZSM-5. Alguns trabalhos demonstram a utilização de partículas de carbono como moldes na síntese do gel da zeólita ZSM-5, o qual são removidos após a cristalização por meio de tratamento térmico, gerando espaços vazios, ou seja, mesoporos (CHOU et al., 2006; JANSSEN et al., 2003; KOO et al., 2010).

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo principal sintetizar zeólita ZSM-5 hierarquicamente mesoporosa empregando gel nucleante como agente de nucleação e carbono (Negro de fumo) como agente de mesoporosidade, para posterior impregnação com óxido ferro, a fim de usá-la como catalisador no processo foto-Fenton.

2. Materiais e métodos

Preparo da zeólita ZSM-5 mesoporosa

Os reagentes utilizados na síntese do gel nucleante e das zeólitas Na-ZSM-5 foram: silicato de sódio (Na_2SiO_3 , Sigma Aldrich, 53 % Na_2O , 47 % SiO_2), hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, Sigma Aldrich, 20 % v/v), sulfato de alumínio [$(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Sigma Aldrich], água deionizada, ácido sulfúrico 95% (Vetec), sílica fumê (Sigma-Aldrich, 200 m^2/g). O gel nucleante foi preparado seguindo o procedimento proposto por Lam et al. (2006), com a seguinte composição molar: 1 SiO_2 : 0,3 Na_2O : 0,05 TPA_2O : 24 H_2O : 0,3 OH^- . As zeólitas Na-ZSM-5 foram preparadas utilizando a composição molar: 1 SiO_2 : 0,033 Al_2O_3 : 0,3 Na_2O : 25 H_2O : 0,25 OH^- . Após preparo do gel precursor, na composição desejada, foi incorporado o gel nucleante, em quantidades suficientes para representar 1%, 2,5% ou 5% (em massa) do total de SiO_2 presente no meio reacional, resultando em uma razão $\text{TPAOH}/\text{SiO}_2 = 0,001$. Após análise dos resultados, constatou-se que os diferentes teores de gel nucleante usados neste trabalho não resultaram em modificações apreciáveis na estrutura da ZSM-5 produzida. Dessa forma, utilizou-se o teor de 1% de gel nucleante para a preparação da ZSM-5 com diferentes teores de carbono. Então, uma quantidade desse gel foi preparado e fracionado em seis porções, as quais foram adicionadas diferentes quantidades de Negro de Fumo (Black Pearls 2000, CBP) (Cabot Corporation), a fim de resultar nas seguintes razões carbono/sílica (C/SiO_2): 0, 0,125, 0,25, 0,5, 1,0 e 2,0. Essas amostras foram denominadas de ZP, ZC1, ZC2, ZC3, ZC4, ZC5, onde ZP corresponde à amostra sem carbono. Com a finalidade de auxiliar na homogeneização do carbono no gel, este foi submetido à tratamento com ultrassom por 60 min. Na sequência, o material foi submetido à tratamento hidrotérmico a 170°C, por 12 h. Após a cristalização, os sólidos formados foram lavados com água deionizada, filtrados à vácuo, e em seguida, dispostos em estufa para secagem a 110 °C por 24 h. Para remoção do negro de fumo presente nas amostras, estas foram calcinadas a 600 °C por 10 h, em atmosfera oxidante.

Impregnação da ZSM-5 com óxido de ferro

A impregnação do óxido de ferro nas amostras ZSM-5 foi baseada na técnica proposta por Zamora et al. (2013), que envolve três etapas: impregnação, dispersão e tratamento térmico. A impregnação foi realizada adicionando 30 mL de solução de nitrato de ferro III

nonahidratado (Vetec) em álcool isopropílico por grama de zeólita, de forma a resultar em uma amostra com 7% (em massa) de Fe_2O_3 . Na sequência, o sistema foi submetido a ultrassom (Branson Ultrasonic Cleaner 2510R-MT – 100 W, 42 KHz \pm 6), a 60 °C, por 40 min, para promover a dispersão do ferro na amostra e promover a evaporação do solvente. A seguir, o material foi submetido a tratamento térmico, a 250 °C, por 4 h em um forno-mufla (Forno 3000 3P EDG). As amostras assim preparadas foram denominadas de ZPI, ZC1I, ZC2I, ZC3I, ZC4I, ZC5I, onde a amostra ZPI corresponde à amostra ZSM-5 (sem carbono, ou seja, amostra ZP), impregnada com ferro.

Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, utilizando o 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 características porosas das amostras foram determinadas empregando o aparelho Micromeritics ASAP 2020, sendo a área superficial determinada pelo método Brunauer, Emmett & Teller (BET). A morfologia das zeólitas foi determinada empregando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) (FEI Inspect S 50), e a análise química das amostras foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), acoplado ao microscópio.

Avaliação catalítica

Para os ensaios foto-Fenton, utilizou-se como molécula poluente modelo, o corante azo Vermelho Procion HE7B (CI: *Reactive Red 141*), o qual é largamente usado em indústrias têxteis. As condições experimentais utilizadas nos experimentos foram baseadas em trabalho anterior realizado pelo nosso grupo de pesquisa (OLIVEIRA et al., 2016, no prelo). As avaliações catalíticas foram realizadas em reator com capacidade de 0,25 L e a temperatura de reação foi mantida em $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$. A radiação foi fornecida por lâmpada fluorescente comercial com capacidade de 85 W (EMPALUX), com eficiência de luminosidade de 65 lumens/W, mantida a uma distância fixa de 10 cm da superfície de reação. Em um experimento típico, o reator foi carregado com 100 mL de solução contendo 50 mg L^{-1} do corante Vermelho Procion HE7B, sendo o pH ajustado para $3,0 \pm 0,1$, empregando solução aquosa de ácido sulfúrico 0,1 M, sob agitação contínua. Após adição do catalisador ($0,5 \text{ g L}^{-1}$), o meio foi mantido sob agitação por 60 min, sem radiação, para o sistema atingir o

equilíbrio de adsorção, sendo ao final, recolhida amostra para análise. Na sequência, a lâmpada foi acionada e procedeu-se a adição do peróxido de hidrogênio (8 mM), considerado esse momento como o tempo de início da reação ($t = 0$). Amostras de solução foram retiradas empregando seringa acoplada à um filtro com abertura de poro de 0,45 μm . A concentração de corante foi determinada empregando um espectrofotômetro UV-vis (Bel Photonics, SP1105), em comprimento máximo de onda de 543 nm. A eficiência de descoloração (ED , %) foi determinada através da seguinte expressão: $ED (\%) = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$, onde: A_t é a absorvância após o tempo de reação t ; A_0 é a concentração inicial de corante, antes da reação.

Também foram realizados ensaios para avaliar a conversão em sistema Fenton (sem irradiação) e sistema sem a presença de catalisador utilizando peróxido de hidrogênio e irradiação visível. Foi avaliada a queda de atividade empregando o mesmo catalisador em três ensaios consecutivos. O teor de ferro residual em solução, após reação em sistema foto-Fenton, foi determinada por espectrometria de absorção atômica de chama (equipamento Agilent 240FS). Alguns experimentos foram realizados em triplicata, onde se constatou que o desvio com relação à média absoluta ficou abaixo de 5%.

3. Resultados e discussão

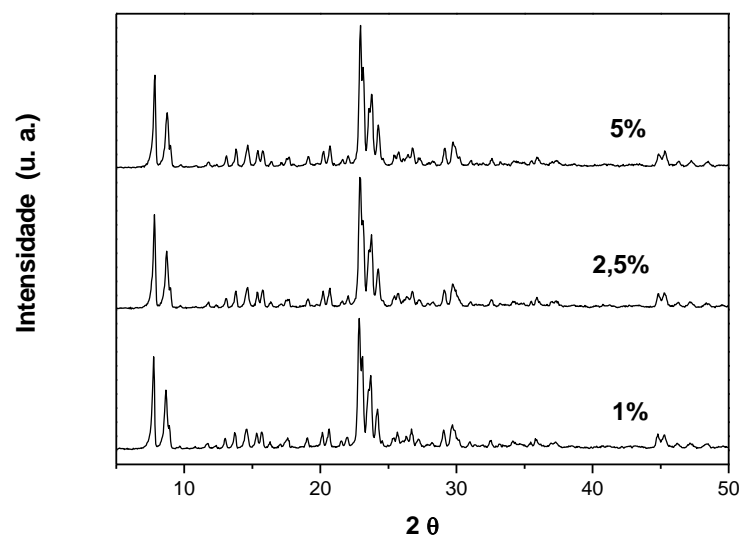
Caracterização das amostras

Inicialmente, foi avaliada a influência do teor de gel nucleante incorporado ao gel de síntese da zeólita ZSM-5, incorporado em teores de 1%, 2,5% e 5%. Na Figura 1 estão representados os difratogramas das amostras sintetizadas, onde na comparação com os dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD) e da literatura, podemos verificar que todos apresentaram picos intensos e característicos da zeólita ZSM-5, confirmando a formação da estrutura do tipo MFI (PAVLAČKOVÁ et al., 2006; TREACY, 2001; YU et al., 2013; ROMERO-SÁEZ et al., 2016). Nesta etapa, pode-se constatar que para todos os teores de gel nucleante usados, as intensidades dos picos de difração foram semelhantes, indicando que a elevação em seu teor no meio reacional não é necessária. Assim, na continuidade do trabalho, as sínteses foram realizadas incorporando apenas 1 % de gel nucleante e 12 h de cristalização, a fim de obter as amostras com diferentes teores de carbono ZP, ZC1, ZC2, ZC3, ZC4, ZC5, sendo que ZP corresponde à amostra sem a presença de negro de fumo.

Na Figura 2 estão apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas com as diferentes quantidades de agente de mesoporosidade, juntamente com a amostra denominada

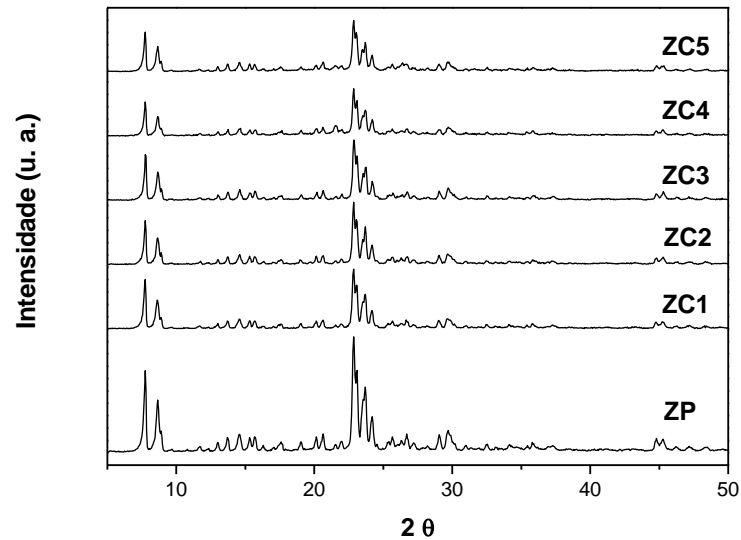
ZP, sintetizada sem a presença de negro de fumo. Pode-se constatar que para todas as amostras, a única fase cristalina verificada foi àquela correspondente à estrutura MFI, sendo que a intensidade dos picos tende a diminuir com a elevação do teor de agente de mesoporosidade (carbono) incorporado ao gel de síntese, resultando na queda da cristalinidade relativa, calculada com base na amostra ZP, tomada como padrão (Tabela 1). Na tabela 1, a cristalinidade foi calculada através da determinação da área dos picos da ZSM-5 em 2θ na faixa de 22-25, de acordo com a equação apresentada no trabalho de Foletto et al. (2000). Esses resultados demonstram que a presença do negro de fumo afeta o processo de cristalização da zeólita ZSM-5. Chou et al. (2006) e Koo et al. (2010) constataram comportamento semelhante quando da síntese desta zeólita. Além disso, a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a amostra ZP foi de 31,5, permanecendo inalterada para as amostras contendo carbono.

Figura 1 – Difractogramas das amostras ZSM-5 sintetizadas com diferentes teores de gel nucleante sendo 1%, 2,5%, e 5%.



Fonte: Autores

Figura 2 – Difratoograma de raios-X das amostras sintetizadas com diferentes teores de agente de mesoporosidade. ZP = amostra sem agente de mesoporosidade.



Fonte: Autores.

Tabela 1 – Dados de cristalinidade relativa e razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nas amostras de ZSM-5.

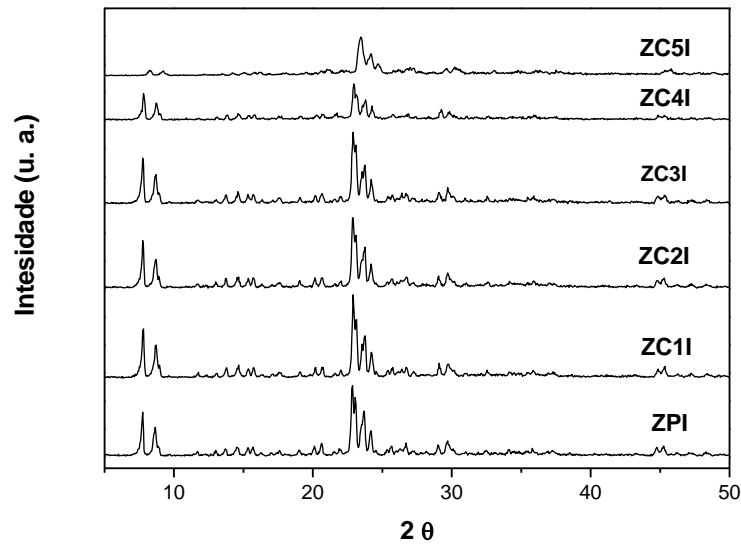
Amostra	Cristalinidade (%)	Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
ZP	100	31,5
ZC1	90	30,8
ZC2	91	31
ZC3	91	30,4
ZC4	78	30,2
ZC5	75	30,9

Fonte: Autores.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras impregnadas com óxido de ferro, onde pode-se constatar queda na intensidade dos picos, resultando na redução da cristalinidade relativa, que pode ser atribuída ao elevado coeficiente de absorção do ferro comparativamente ao silício e alumínio presente na amostra original (CULLITY, 1978). Não foram identificados picos correspondentes à presença do Fe_2O_3 , pois a quantidade impregnada foi abaixo daquela detectável pelo difratômetro de raios-X utilizado neste trabalho. A difração

de raios-X do Fe_2O_3 puro, preparado em condições semelhantes ao óxido de ferro depositado sobre as amostras de zeólita ZSM-5 neste trabalho, encontra-se no trabalho de Oliveira et al. (2016, no prelo).

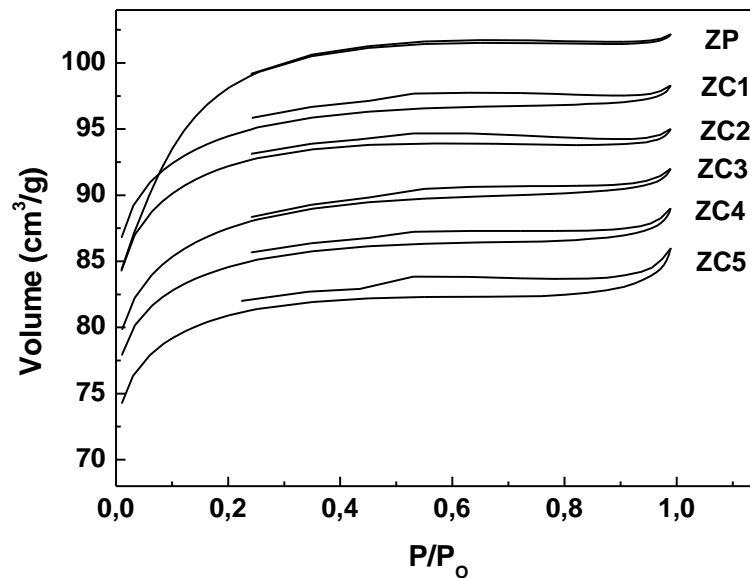
Figura 3 – Difratomogramas de raios-X das amostras sintetizadas com diferentes teores de agente de mesoporosidade após impregnação com 7% de Fe_2O_3 . ZPI = amostra sem agente de mesoporosidade.



Fonte: Autores.

A Figura 4 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras ZP, ZC1, ZC2, ZC3, ZC4, ZC5. Pode-se observar que a zeólita ZSM-5 sintetizada sem a adição de carbono (ZP), tomada como referência, apresentou características de isoterma do tipo I com uma maior variação do volume em pressões mais baixas, característica de um material microporoso. Já, as amostras de ZSM-5 sintetizadas com agente mesoporoso, além de apresentar variação de volume em baixa pressão, também exibiram ciclos de histerese em pressões relativas superiores a 0,3, indicativo de condensação capilar em mesoporos (PAVLAČKOVÁ et al., 2006; CHOU et al., 2006), apresentando combinação de isoterma do tipo I e IV, características de amostras que apresentam micro e mesoporosidade.

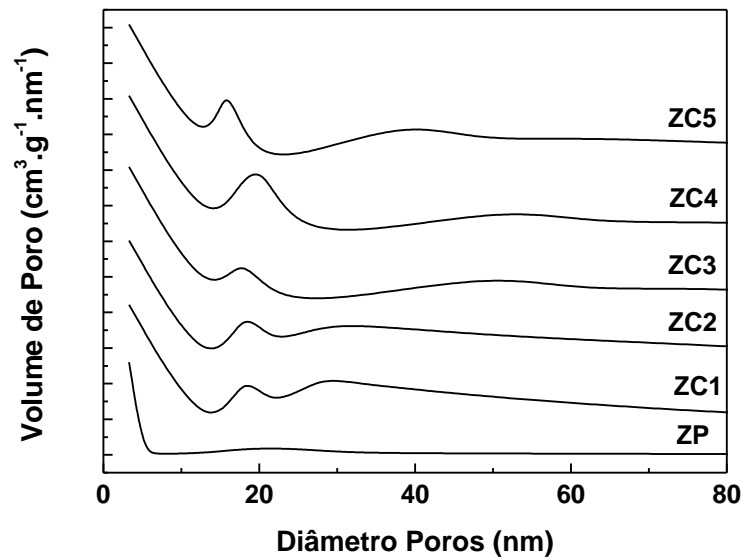
Figura 4 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio de zeólitas ZSM-5 sintetizadas com diferentes teores de agente de mesoporosidade. Amostra ZP corresponde à ZSM-5 sintetizada sem agente de mesoporosidade.



Fonte: Autores.

A partir da análise da distribuição do tamanho de poros (Figura 5), pode-se constatar que as zeólitas sintetizadas na presença de carbono apresentaram distribuição de tamanho de poros mais larga em relação à da amostra sintetizada na ausência do agente de mesoporosidade (amostra ZP). Todas as amostras sintetizadas na presença de carbono apresentaram um pico com diâmetro de poros na faixa de 15 a 23 nm, indicativo da formação de mesoporosidade nas partículas, fato esse não constatado na amostra ZP.

Figura 5 – Distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas na presença de diferentes teores de agente de mesoporosidade. Amostra ZP corresponde à ZSM-5 sintetizada sem agente de mesoporosidade.

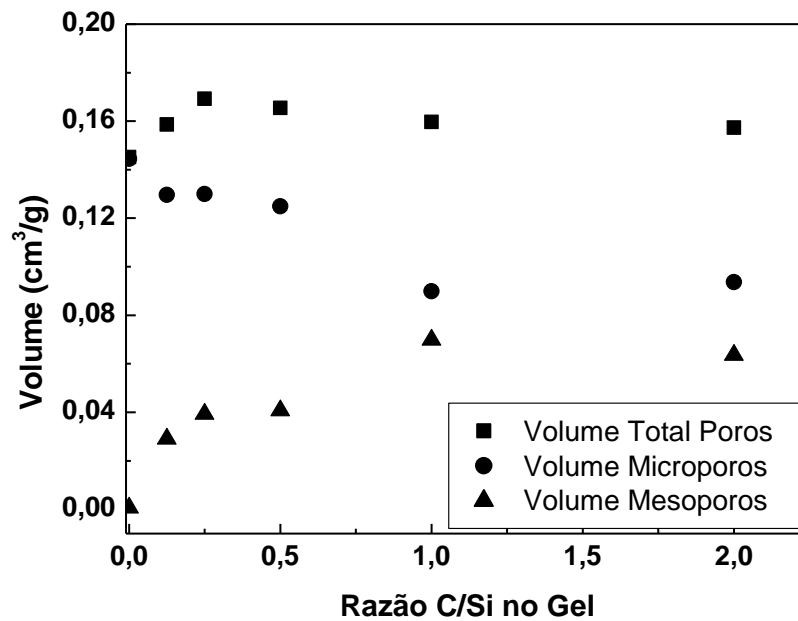


Fonte: Autores.

Para consolidar a afirmação da formação de mesoporos nas zeólitas ZSM-5 sintetizadas empregando gel nucleante como agente de nucleação e Negro de fumo como agente de mesoporosidade, foram examinadas as propriedades texturais das amostras (Tabela 2). A partir dos dados da Tabela 2, verificou-se a influência da razão C/Si empregada no gel de síntese sobre o volume de poros das amostras, mostrado na Figura 6. Verifica-se claramente que com aumento da relação C/Si empregada no gel de síntese ocorre diminuição no volume de microporos e um ganho em volume de mesoporos. Analisando os valores de área superficial (BET) e externa na Tabela 2, observa-se um pequeno aumento destes valores nos catalisadores que foram sintetizados na presença do carbono em relação à amostra ZP, sendo a ZC4 e a ZC5 as menos favorecidas, justificada pela queda da cristalização (Figura 1). Nas condições de síntese empregadas neste trabalho, a amostra que apresentou a maior mesoporosidade foi a ZC4, sintetizada com uma relação C/Si = 1. Os comportamentos para área específica (BET) e volume de poros são semelhantes ao verificado por Koo et al. (2010), que realizou a síntese de zeólitas ZSM-5 na presença de nanopartículas de carbono como agente de mesoporosidade. Segundo Tao et al. (2006) e Jacobsen et al. (2000) a formação da

mesoporosidade decorre da formação dos cristais em volta das nanopartículas de carbono (Negro de Fumo Pearls 2000), fato comprovado neste trabalho já que o diâmetro de poros das amostras sintetizadas esta na mesma ordem de grandeza do tamanho das nanopartículas do Negro de Fumo Black utilizado como agente de mesoporosidade (cerca de 12 nm). Além disso, todas as amostras impregnadas com ferro mantiveram as altas áreas (BET) e os valores de volume total de poros, bem como os de mesoporos.

Figura 6 – Influência da razão C/Si empregada no gel de síntese sobre o volume de poros das amostras.



Fonte: Autores.

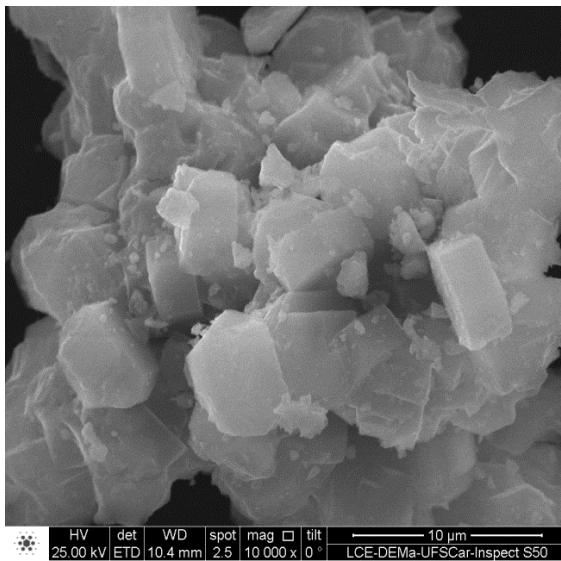
Tabela 2 – Propriedades texturais das amostras a partir das medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

Amostra	C/Si	Área, m ² g ⁻¹			Volume, cm ³ g ⁻¹		
		BET	Microporos	Externa	Total	Microporos	Mesoporos
ZP	0	264	229	35	0,1451	0,1445	0,0006
ZC1	0,125	283	246	37	0,1586	0,1296	0,0290
ZC2	0,25	298	258	39	0,1693	0,1300	0,0393
ZC3	0,5	286	248	39	0,1655	0,1249	0,0406
ZC4	1	273	237	36	0,1597	0,0899	0,0698
ZC5	2	270	235	35	0,1573	0,0937	0,0636
ZPI	0	224	164	60	0,1217	0,1207	0,0126
ZC1I	0,125	280	218	62	0,1516	0,1019	0,0497
ZC2I	0,25	268	210	58	0,1508	0,0955	0,0553
ZC3I	0,5	252	202	49	0,1492	0,0895	0,0597
ZC4I	1	248	190	59	0,1519	0,06905	0,0829
ZC5I	2	234	184	50	0,1488	0,07014	0,0786

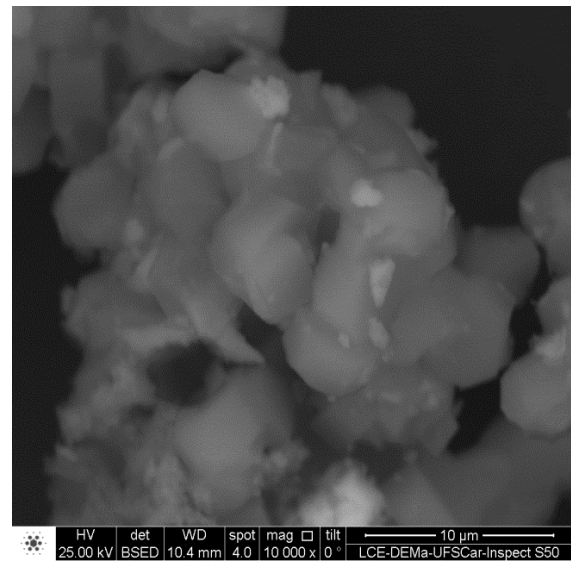
Fonte: Autores.

A Figura 7 apresenta imagens das amostras ZPI (Fig. 7a), ZC4I (Fig. 7b) e, ZC5I (Fig. 7c) e (Fig. 7d). Todas as amostras ZSM-5 sintetizadas que estão apresentadas nas imagens mantiveram sua forma típica, demonstrando que a utilização do carbono Negro de Fumo na síntese não influenciou nessa característica. Não é observada uma variação significativa do tamanho dos cristais ao comparar entre si e entre os cristais das demais amostras, onde todos se mantiveram com um tamanho entorno de 5 µm. Na Figura 7d, a ampliação da imagem da amostra ZC5I apresenta pontos sombreados (cavidades), indicativo da geração de mesoporos intracristalinos nas amostras.

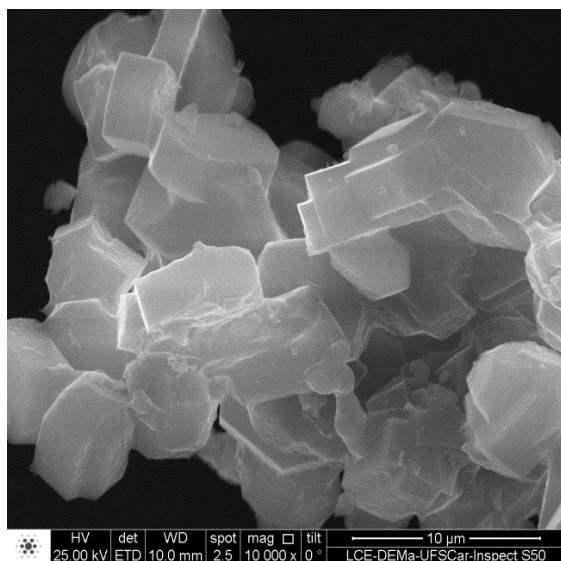
Figura 7 – Imagens do MEV das amostras: ZPI (a), ZC4I (b), ZC5I (c) (Ampliação: 10.000X) e (d) (Ampliação: 40.000X).



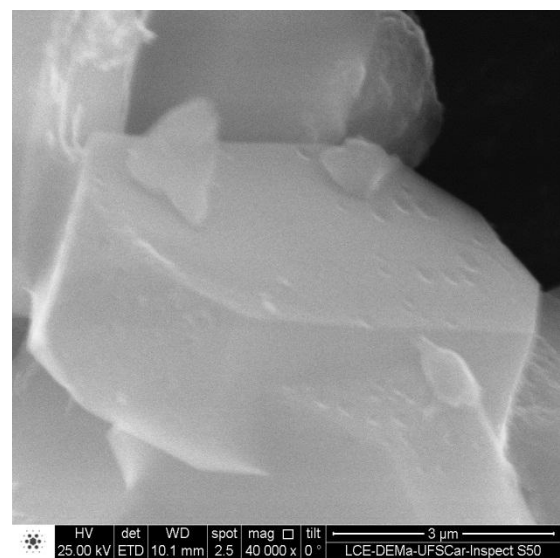
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Autores

Atividade catalítica

As amostras com diferentes graus de mesoporosidade foram impregnadas com óxido de ferro gerando diferentes catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, que foram avaliados quanto sua atividade catalítica na decomposição do corante Vermelho Procion HE7B. Através da análise de EDS, foi constatado um teor de, cerca de, 7,1 % de óxido de ferro em todos os catalisadores. Os resultados da atividade catalítica estão apresentados na Tabela 3. Também

foi avaliada a atividade catalítica na descoloração do corante empregando o sistema Fenton convencional (sem radiação) e sistema sem a adição de catalisador (Branco).

Pode-se constatar que, nas condições de reação utilizadas, a quantidade de corante decomposto sem a adição de catalisador (Branco) ficou abaixo de 5% em 60 min de reação. Já o sistema Fenton convencional, onde a radiação não é aplicada, a conversão máxima obtida, em 60 min de reação, foi de aproximadamente 17%. Portanto, observou-se descoloração significativa apenas com o sistema luz visível/catalisador/H₂O₂.

Também foi constatado que a razão C/Si empregada no gel de cristalização afetou de forma positiva a conversão dos catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5 (Figura 8). Observa-se na Figura 8, que a amostra ZPI (sem carbono) apresentou 80% de descoloração, enquanto que as amostras preparadas com o agente de mesoporosidade apresentaram eficiência superior. Isso se deve ao aumento da mesoporosidade das amostras preparadas com o agente de mesoporosidade (Negro de fumo), conforme mostrado na Tabela 2. Ainda, o aumento na razão C/Si no gel de síntese proporcionou aumento da eficiência de descoloração, sendo que a amostra ZC4I foi a que apresentou a maior eficiência, devido à presença de maior volume de mesoporos.

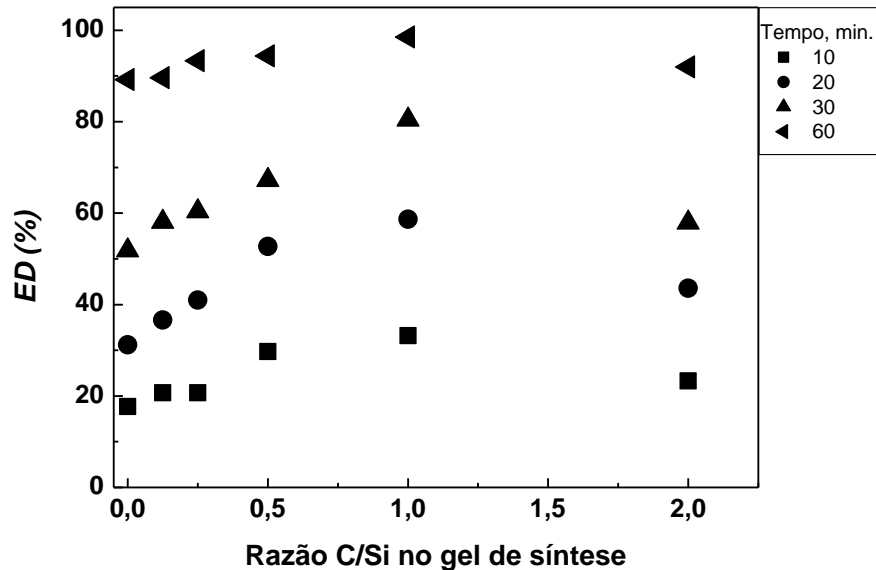
A reciclabilidade dos catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5 foi realizada em três ciclos consecutivos em 60 min de reação. A queda da eficiência de descoloração para todos os catalisadores após três ensaios consecutivos foi cerca de 10%, demonstrando uma excelente eficiência desse material para a reação foto-Fenton na degradação do corante Vermelho Procion HE7B. Ainda, o teor de ferro lixiviado para todos os catalisadores ficou abaixo de 1 mg L⁻¹, o qual está bem abaixo do valor estabelecido pela legislação ambiental brasileira (CONAMA, 2011) para descarte em efluentes, que é de 15 mg L⁻¹. Isso indica uma satisfatória estabilidade dos materiais produzidos neste trabalho para uso como catalisador na reação heterogênea foto-Fenton para degradação de poluente orgânico em solução aquosa.

Tabela 3 – Resultados da avaliação catalítica.

Tempo/Amostra	ZPI	ZC1I	ZC2I	ZC3I	ZC4I	ZC5I	Fenton*	Branco**
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	9,0	10,0	11,5	14,0	20,9	14,1	5,1	1,5
10	15,0	20,4	24,7	29,7	33,2	23,3	8,0	2,1
20	30,0	36,6	40,0	52,7	58,6	35,0	12,1	2,5
30	50,0	56,9	63,0	67,2	80,4	57,9	14,5	3,0
60	80,0	89,6	93,3	94,4	98,5	94,3	17,7	4,7

Fonte: Autores. * Fenton (sem a presença de radiação visível com a amostra ZC4I e peróxido de hidrogênio); ** Sistema sem a presença de catalisador utilizando peróxido de hidrogênio e irradiação por luz visível. Condições da reação: pH = 3; 0,5 g catalisador/L; H₂O₂ = 8 mM.

Figura 8 – Influência da razão C/Si empregada no gel de síntese para os catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5 na degradação do corante Vermelho Procion HE7B.



Fonte: Autores.

4. Conclusões

A síntese de zeólita ZSM-5 mesoporosa empregando gel nucleante e carbono (negro de fumo) como agente de mesoporosidade foi realizada com sucesso neste trabalho. Os

diferentes teores de gel nucleante usados neste trabalho não influenciaram em qualquer mudança da estrutura da ZSM-5 formada. O uso de carbono no gel de síntese propiciou a formação da ZSM-5 com estrutura hierárquica de poros contendo mesoporosidade. O aumento da quantidade de carbono utilizado na síntese da ZSM-5 proporcionou uma diminuição do volume de microporos do material e um ganho em mesoporos.

Os catalisadores hierárquicos $F_2O_3/ZSM-5$ apresentaram superior atividade catalítica quando comparada ao não hierárquico $F_2O_3/ZSM-5$ (amostra ZPI), tomado como referência, permitindo concluirmos que estas apresentaram um maior grau de difusividade das moléculas do corante sobre a superfície das partículas porosas dos catalisadores.

Entre os catalisadores sintetizados, a amostra ZC4I com razão C/Si = 1,00 foi aquela que apresentou melhores características morfológicas de mesoporosidade e atividade catalítica. Portanto, catalisadores hierárquicos $F_2O_3/ZSM-5$ contendo mesoporosidade são promissores para uso na reação foto-Fenton visando a degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de estudo do autor J.S.O.

Referências

- ANCHIETA, C. G.; SEVERO, E. C.; RIGO, C.; MAZUTTI, M. A.; KUHN, R. C.; MULLER, E. I. ; FLORES, E. M. M.; MOREIRA R. F. P. M.; FOLETTTO E. L. Rapid and facile preparation of zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$) oxide by microwave-solvothermal technique and its catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton reaction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p.141-147, 2015.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 275, p. 121-135. 2014.
- CHOU, Y. H.; CUNDY, C. S.; GARFORTH, A. A.; ZHOLOBENKO, V. L. Mesoporous ZSM-5 catalysts: Preparation, characterisation and catalytic properties. Part I: Comparison of different synthesis routes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 89, p. 78-87, 2006.
- 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.

COLLAZZO, G. C.; FOLETTTO, E. L.; JAHN, S. L.; VILLETTI, M. A. Degradation of Direct Black 38 dye under visible light and sunlight irradiation by N-doped anatase TiO₂ as photocatalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 98, p. 107-111, 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>

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. EUA: Ed. Addison-Wesley Pub. Comp. Inc. 1978.

FOLETTTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, 46: 210-213. 2000.

FOLETTTO, E. L.; SIMÕES, J. M.; MAZUTTI, M. A.; JAHN, S. L.; MULLER, E. I.; PEREIRA, L. S. F.; FLORES, E. M. D. M. Application of Zn₂SnO₄ photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight. **Ceramics International**, v. 39, p. 4569-4574, 2013.

GAO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H. Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 29-36, 2015.

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.

HOU, B.; HAN, H.; JIA, S.; ZHUANG, H.; XU, P.; WANG, D. Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano-Fe₃O₄: kinetics with the Fermi's equation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 56, p. 138-147, 2015.

JACOBSEN, C. J. H.; MADSEN, C.; HOUZVICKA, J.; SCHMIDT, I.; CARLSSON, A. Mesoporous Zeolite Single Crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 7116-7117. 2000.

JANSSEN, A. H.; SCHMIDT, I.; JACOBSEN, C. J. H.; KOSTER, A. J.; JONG, K. P. de. Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 65, p. 59-75, 2003.

JIANG, S.; ZHANG, H.; YAN, Y. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol wastewater over a novel Cu-ZSM-5 membrane catalyst. **Catalysis Communications**, v. 71, p. 28-31, 2015.

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.

KOO, J-B.; JIANG, N.; SARAVANAMURUGAN, S.; BEJBLOVÁ, M.; MUSILOVÁ, Z.; ČEJKA, J.; PARK, S-E. Direct synthesis of carbon-templating mesoporous ZSM-5 using microwave heating. **Journal of Catalysis**, v. 276, p. 327-334, 2010.

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.

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**, 2016 no prelo.

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.

PEREZ-RAMIREZ, J.; CHRISTENSEN, C. H.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; GROEN, J. C. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. **Chem Soc Rev**, v. 37, p. 2530-2542, 2008.

QUEIRÓS, S.; MORAIS, V.; RODRIGUES, C. S. D.; MALDONADO-HÓDAR, 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.

SASHKINA, K. A.; PARKHOMCHUK, E. V.; RUDINA, N. A.; PARMON, V. N. The role of zeolite Fe-ZSM-5 porous structure for heterogeneous Fenton catalyst activity and stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 189, p. 181-188, 2014.

SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174-175, p. 277-292, 2015.

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.

TAO, Y.; KANO, H.; ABRAMS, L.; KANEKO, K. Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. **Chemical reviews**, v. 106, p. 896-910, 2006.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. The Structure Commission of the International Zeolite Association 4th Edition, 2001.

WEI, X.; SMIRNIOTIS, P. G. Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 97, p. 97-106, 2006.

YU, Q.; MENG, X.; LIU, J.; LI, C.; CUI, Q. A fast organic template-free, ZSM-11 seed-assisted synthesis of ZSM-5 with good performance in methanol-to-olefin. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 192-200, 2013.

YU, W.; DENG, L.; YUAN, P.; LIU, D.; YUAN, W.; CHEN, F. Preparation of hierarchically porous diatomite/MFI-type zeolite composites and their performance for benzene adsorption: The effects of desilication. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 450-458, 2015.

YUAN, N.; ZHANG, G.; GUO, S.; WAN, Z. Enhanced ultrasound-assisted degradation of methyl orange and metronidazole by rectorite-supported nanoscale zero-valent iron. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 28, p. 62-68, 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.

ZHUANG, H.; HAN, H.; MA, W.; HOU, B.; JIA, S.; ZHAO, Q. Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater by a novel heterogeneous Fenton oxidation process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 33, p. 12-20, 2015.

5 DISCUSSÃO

Este trabalho, que envolveu a produção de dois artigos a serem publicados, teve como proposta o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com elevada atividade catalítica para decomposição de corantes, através de reações de foto-Fenton. Nas duas publicações foi empregada a zeólita ZSM-5 como suporte para o óxido de ferro (fase ativa), utilizando gel nucleante como agente direcionador da estrutura, técnica esta que permite a obtenção desta zeólita com elevada cristalinidade, baixo tempo de cristalização e um baixo custo, pois a quantidade de hidróxido de tetrapropil amônio empregada na composição final é relativamente baixa, quando comparado com a técnica convencional empregada na síntese desta zeólita.

No primeiro artigo foi empregada a zeólita ZSM-5, sintetizada sem a adição de agente de mesoporosidade, e no artigo II diferentes teores de agente de mesoporosidade (nanopartículas de negro de fumo) foram adicionadas ao gel de síntese, resultando em materiais hierárquicos com diferentes graus de meso/macroporosidade, determinadas pela técnica de BET.

Em ambos os trabalhos foi empregada técnica de deposição, na superfície do suporte, que permitisse a obtenção de partículas de óxido de ferro com tamanho reduzido. Na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi constatado que o tamanho médio das partículas formadas foi inferior a 100 nm, comprovando a formação de nanopartículas de óxido de ferro. Outra análise que comprovou a formação de nanopartículas foi à elevada área superficial do óxido de ferro ($155 \text{ m}^2/\text{g}$), medida através da técnica de BET. Esta análise também permitiu concluir que o óxido de ferro nanoparticulado apresenta características mesoporosas, formada pelos vazios deixados pela aglomeração das partículas densas de formato circular. Esta propriedade se manteve no catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, pois o volume de mesoporos foi superior ao do suporte (ZSM-5).

No primeiro artigo os ensaios de degradação de corante em sistema foto-Fenton foram realizados, empregado como molécula modelo de poluente o corante vermelho amaranto, um azo corante, que possui a seguinte fórmula química $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ e peso molecular de 604,47 g/mol. Foi constatado que a atividade de decomposição proporcionada pelo catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ apresentou atividade catalítica superior ao óxido de ferro não suportado (Fe_2O_3), mostrando que existe um comportamento sinérgico entre a fase ativa e o suporte, que foi atribuído ao caráter hidrofílico do suporte, atribuído pela presença de alumínio na estrutura da zeólita ZSM-5, já que a sílica tem caráter hidrofóbico, elevando o teor de corante e água na

superfície do catalisador, contribuindo para o estreito contato entre os radicais HO[•] formados e as moléculas do corante, permitindo condições para o aumentando da velocidade de reação. Os resultados com a avaliação deste catalisador mostraram que a utilização da zeólita ZSM-5 como suporte para óxido de ferro possui potencial catalítico

Na sequência do trabalho, o catalisador Fe₂O₃/ZSM-5, obtido pela deposição de óxido de ferro na superfície de uma zeólita ZSM-5 convencional (não hierárquica), foi avaliado cataliticamente na reação de foto-Fenton empregando como molécula modelo o corante Vermelho Procion HE7B, molécula que possui a fórmula química C₅₂H₂₆Cl₂N₁₄Na₈O₂₆S₈ com peso molecular de 1774,19 g/mol. O grau de decomposição do corante após 60 minutos de reação atingiu 80%, valor inferior ao verificado para o corante vermelho Amaranço, que foi totalmente degradado após 45 minutos de reação. Tal comportamento pode ser atribuído ao maior tamanho da molécula do corante Vermelho Procion HE7B, dificultando o acesso aos sítios ativos presentes na superfície externa do catalisador ou entre os interstícios existentes entre as partículas, locais prováveis de deposição do óxido de ferro impregnado sobre este suporte. Por possuir poucos pontos de ancoragem para o óxido de ferro, acredita-se que a distribuição da fase ativa na superfície do suporte não seja homogênea, com formação de aglomerados de grande tamanho, fator que reduz a efetividade do catalisador.

Dentro desta linha de raciocínio foi elaborado o artigo II onde foram sintetizadas zeólitas ZSM-5 hierárquicas, onde diferentes graus de meso/macroporosidade foram induzidos nas amostras pela inclusão de diferentes quantidades de nanopartículas de negro de fumo no gel de síntese, empregado na cristalização, visando gerar pontos de ancoragem para óxido de ferro depositado. Para gerar a meso/macroporosidade os materiais obtidos na cristalização foram calcinados em atmosfera oxidante visando à remoção do carbono ocluído no interior das partículas da ZSM-5. Por análise de BET constatou-se que a o aumento no teor de carbono no gel de síntese proporcionou elevação no grau de meso/macroporosidade nas amostras.

Teor fixo de óxido de ferro foi depositado nos diferentes suportes visando à preparação de catalisadores Fe₂O₃/ZSM-5, que foram avaliados quanto sua atividade de decomposição do corante Vermelho Procion HE7B em sistema foto-Fenton, onde foi constatado que o óxido de ferro depositado sobre suportes com maior grau de meso/macroporosidade apresentaram atividade superior na decomposição do corante que os óxidos depositados sobre materiais com menor grau de meso/macroporosidade. Tal melhora no desempenho do óxido pode ser atribuído a sua melhor distribuição na superfície do suporte, com formação de aglomerados de menor tamanho, fazendo com que o número de

sítios ativos efetivamente disponíveis para catalisar a reação de decomposição seja maior do que em catalisadores onde os aglomerados apresentam maior tamanho.

6 CONCLUSÃO GERAL

A técnica de síntese de zeólitas ZSM-5 empregando gel nucleante permite a obtenção de zeólitas ZSM-5 com elevada cristalinidade em baixo tempo de cristalização, empregando teores de Hidróxido de Tetra Propil Amônio duzentas vezes menor que na técnica convencional (razão $\text{TPA}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,001 *versus* 0,2).

A adição de nanopartículas de negro de fumo ao gel de síntese mostrou ser efetivo na geração de mesoporosidade nas zeólitas ZSM-5 sintetizadas empregando a técnica de gel nucleante, e que quanto mais elevado o teor de carbono adicionado mais elevado o grau de mesoporosidade gerado nos materiais. Entretanto, o grau de cristalinidade das amostras caiu com a elevação do teor de carbono adicionado ao gel de síntese.

A técnica de preparação de óxido de ferro empregando a técnica de complexação com álcool isopropílico e, posterior evaporação empregando sistema de ultrassom foi efetiva para a preparação de nanopartículas de óxido de ferro, seja na forma puro ou suportado.

O óxido de ferro depositado sobre zeólitas ZSM-5, tradicional ou hierárquica, apresentou atividade catalítica superior ao óxido de ferro puro (não depositado) na degradação de corantes em sistema foto-Fenton.

A elevação do grau de mesoporosidade das zeólitas ZSM-5 afetou de forma positiva a atividade dos catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ na decomposição de corantes na reação em sistema foto-Fenton. Tal comportamento foi atribuído a melhor distribuição da fase ativa na superfície do catalisador devido ao menor tamanho dos aglomerados, fazendo com que o acesso aos sítios ativos presentes no catalisador fosse mais efetivo.

Pode-se concluir também que foi possível obter a melhor relação entre a área superficial específica da zeólita ZSM-5 com Fe_2O_3 impregnado, que resultou em um efeito sinérgico positivo na eficiência de descoloração do meio aliado ao POA foto-Fenton.

REFERÊNCIAS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ALEKSIĆ, M.; KUŠIĆ, 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, p. 22-29, 2010.

AMORIM, C. C. D.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA R. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, p. 543-550, 2009.

AN, J.; ZHU, L.; ZHANG, Y.; TANG, H. Efficient visible light photo-Fenton-like degradation of organic pollutants using in situ surface-modified BiFeO₃ as a catalyst. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 1213-1225, 2013.

ANCHIETA, C. G.; SEVERO, E. C.; RIGO, C.; MAZUTTI, M. A.; KUHN, R. C.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M.; MOREIRA, R.; FOLETTO, E. L. Rapid and facile preparation of zinc ferrite (ZnFe₂O₄) oxide by microwave-solvothermal technique and its catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton reaction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160 p. 141-147, 2015.

AYODELE, O. B.; LIM, J. K.; HAMEED, B. H. Degradation of phenol in photo-Fenton process by phosphoric acid modified kaolin supported ferric-oxalate catalyst: Optimization and kinetic modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 181-192, 2012.

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

BALLESTEROS MARTIN, M.; SANCHEZ PEREZ, J. A.; CASAS LOPEZ, J. L.; OLLER, I.; MALATO RODRIGUEZ, S. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. **Water research**, v. 43, p. 653-660, 2009.

BATISTA, A. P. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – Iron complexation and substituent group. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 232, p. 8-13, 2012.

BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process. **Catalysis Today**, v. 151, p. 94-99, 2010.

BELTRAN DE HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES, J. A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 45, p. 85-90, 2001.

BOCOS, E.; FERNANDEZ-COSTAS, C.; PAZOS, M.; SANROMAN, M. A. Removal of PAHs and pesticides from polluted soils by enhanced electrokinetic-Fenton treatment. **Chemosphere**, v. 125, p. 168-174, 2015.

BOKARE, A. D. e 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.

BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R. e MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, p. 229-246, 2009.

CAVALCANTE, R. P.; DA ROCHA SANDIM, L.; BOGO, D.; BARBOSA, A. M.; OSUGI, M. E.; BLANCO, M.; DE OLIVEIRA, S. C.; DE FATIMA, C. E. P. A.; MATOS, M.; MACHULEK, A. J. R.; FERREIRA, V. S. Application of Fenton, photo-Fenton, solar photo-Fenton, and UV/H₂O₂ to degradation of the antineoplastic agent mitoxantrone and toxicological evaluation. **Environmental science and pollution research international**, v. 20, p. 2352-2361, 2013.

CHAL, R.; GÉRARDIN, C.; BULUT, M.; VANDONK, S. Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores. **ChemCatChem**, v. 3, p. 67-81, 2011.

CHEN, H.; ZHANG, L.; ZENG, H.; YIN, D.; ZHAI, Q.; ZHAO, X.; LI, J. Highly active iron-containing silicotungstate catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of 4-chlorophenol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 406, p.72-77, 2015.

CIHANOĞLU, A.; GÜNDÜZ, G.; DÜKKANC, 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.

CLEVELAND, V.; BINGHAM, J-P.; KAN, E. Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe₃O₄. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 388-395, 2014.

COELHO, A.; CASTRO, A.V.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA, G. L. J. R. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 137, p 178-184, 2006.

COLLAZZO, G. C.; FOLETTTO, E. L.; JAHN, S. L.; VILLETTI, M. A. Degradation of Direct Black 38 dye under visible light and sunlight irradiation by N-doped anatase TiO₂ as photocatalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 98 p.107-111, 2012.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chem. Rev.**, V. 97, P. 2373-2419, 1997.

DENG, J.; WEN, X.; WANG, Q. Solvothermal in situ synthesis of Fe₃O₄-multi-walled carbon nanotubes with enhanced heterogeneous Fenton-like activity. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 3369-3376, 2012.

DUARTE, F.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. New insight about orange II elimination by characterization of spent activated carbon/Fe Fenton-like catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 264-272, 2013.

DUESTERBERG, C. K.; COOPER, W. J.; WAITE, T. D. Fenton-Mediated Oxidation in the Presence and Absence of Oxygen. **Environ Sci Technol**, v. 39 p. 5052-5058, 2005.

DUESTERBERG, C. K.; WAITE, T. D. Kinetic Modeling of the Oxidation of p-Hydroxybenzoic Acid by Fenton's Reagent: Implications of the Role of Quinones in the Redox Cycling of Iron. **Environ Sci Technol**, v. 41, p. 4103-4110, 2007.

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, p. 270-278, 2010.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. **Journal of hazardous materials**, v. 172, p.1476-1481, 2009.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Combined photo-Fenton-SBR process for antibiotic wastewater treatment. **Journal of hazardous materials**, v. 192, p. 1418-1426, 2011.

FARRE, M. J.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water. **Water research**, v. 40, p. 2533-2540, 2006.

FENG, J.; HU, X.; YUE, P. L. Discoloration and mineralization of Orange II by using a bentonite clay-based Fe nanocomposite film as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. **Water research**, v. 39, p. 89-96, 2005.

FENG, J.; HU, X.; YUE, P. L. Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst. **Water research**, v. 40, p. 641-646, 2006.

FENG, J.; HU, X.; YUE, P. L.; ZHU, H. Y.; LU, G. Q. Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction. **Water research**, v. 37, p. 3776-3784, 2003a.

FENG, J.; HU, X.; YUE, P. L.; ZHU, H. Y.; LU, G. Q. A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 679-685, 2003b.

FOLETTTO, E. L.; SIMÕES, J. M.; MAZUTTI, M. A.; JAHN, S. L.; MULLER, E.I.; PEREIRA, L. S. F.; FLORES, E. M. D. M. Application of Zn₂SnO₄ photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight. **Ceramics International**, v. 39, p. 4569-4574, 2013.

FROMNOT, J.; SUCHON, P.; BRUZZESE, L.; KIPSON, N.; FENOUILLET, E.; MALLET, B.; GUIEU, R.; SCHÄF, O. The effects of the Fenton reaction are limited by zeolites in vitro. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201 p. 240-246, 2015.

GALVAO, S. A.; MOTA, A. L.; SILVA, D. N.; MORAES, J. E.; NASCIMENTO, C. A.; CHIAVONE-FILHO, O. Application of the photo-Fenton process to the treatment of

wastewaters contaminated with diesel. **The Science of the total environment**, v. 367, p. 42-49. 2006.

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 aromatisation. **Microporous and Mesoporous Materials**, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.11.066, 2016.

GARREL, L.; BONETTI, M.; TONUCCI, L.; D'ALESSANDRO, N.; BRESSAN, M. Photosensitized degradation of cyclohexanol by Fe(III) species in alkaline aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.179, p.193-199, 2006.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G.; MORA, M. L.; MARCO, J. F.; URETA-ZAÑARTU, M. S.. Characterization of nanostructured allophane clays and their use as support of iron species in a heterogeneous electro-Fenton system. **Applied Clay Science**, v. 86, p. 153-161, 2013.

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, p. 182-192, 2010.

GENCTEN, M.; OZCAN, A. A detailed investigation on electro-Fenton treatment of propachlor: Mineralization kinetic and degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 136, p. 167-173, 2015.

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 p. 501-551, 2004.

GONZÁLEZ-BAHAMÓN, L. F.; MAZILLE, F.; BENÍTEZ, L. N.; PULGARÍN, C. Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 217, p. 201-206. 2011.

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.

GONZALEZ, O.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. **Journal of hazardous materials**, v. 146, p. 459-464, 2007.

HERMOSILLA, D.; MERAYO, N.; ORDONEZ, R.; BLANCO, A. Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill. **Waste management**, v. 32, p. 1236-1243, 2012.

HOLM, M. S.; TAARNING, E.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H. Catalysis with hierarchical zeolites. **Catalysis Today**, v. 168 p. 3-16. 2011.

HOU, B.; HAN, H.; JIA, S.; ZHUANG, H.; XU, P. WANG, D. Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano-Fe₃O₄: kinetics with the Fermi's equation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 56 p. 138-147, 2015.

HUANG, Y-H.; HUANG, Y-J.; TSAI, H-C.; CHEN, H-T. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, p. 699-704, 2010.

JACOBSEN, C. J. H.; MADSEN, C.; HOUZVICKA, J.; SCHMIDT, I.; CARLSSON, A. Mesoporous Zeolite Single Crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 7116-7117, 2000.

JI, F.; LI, C.; ZHANG, J.; DENG, L. Heterogeneous photo-Fenton decolorization of methylene blue over LiFe(WO₄)₂ catalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 186, p. 1979-1984, 2011.

KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosphere**, v. 99, p. 1-18, 2014.

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.

KATSUMATA, H.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K.; YOBIKO, Y. Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 108, p. 269-276, 2005.

KERKEZ, D. V.; TOMAŠEVIĆ, D. D.; KOZMA, G.; BEČELIĆ-TOMIN, M. R.; PRICA M. D.; RONČEVIĆ, S. D.; KUKOVECZ, Á.; DALMACIJA, B. D.; KÓNYA, Z. Three different clay-supported nanoscale zero-valent iron materials for industrial azo dye degradation: A comparative study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 2451-2461, 2014.

KUSTOVA, M.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C. H.; KUSTOV, A. L.; CHRISTENSEN, C. H. Hierarchical zeolites: progress on synthesis and characterization of mesoporous zeolite single crystal catalysts. **From Zeolites to Porous MOF Materials - the 40th Anniversary of International Zeolite Conference**, v. 170, p. 267-275, 2007.

LAM, F. L. Y.; HU, X. A high performance bimetallic catalyst for photo-Fenton oxidation of Orange II over a wide pH range. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 2125-2129, 2007a.

LAM, F.L.Y.; HU, X. In situ oxidation for stabilization of Fe/MCM-41 catalyst prepared by metal organic chemical vapor deposition. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1719-1723, 2007b.

LAN, H.; WANG, A.; LIU, R.; LIU, H., QU, J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe₂O₃ supported on activated carbon fiber. **Journal of hazardous materials** v. 285, p.167-172, 2015.

LILLO, M. A. M.; FICA, J. E. V. Processo para preparação de um catalisador de óxido de ferro suportado através de impregnação física. **PI 0601465-8 A**, 2006.

LIU, T.; YOU, H.; CHEN, Q. Heterogeneous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe(III)-SiO(2) catalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 162, p. 860-865, 2009.

LOFRANO, G.; RIZZO, L.; GRASSI M AND BELGIORNO, V. Advanced oxidation of catechol: A comparison among photocatalysis, Fenton and photo-Fenton processes. **Desalination**, v. 249, p. 878-883, 2009.

LYU, L.; ZHANG, L.; HU, C. Enhanced Fenton-like degradation of pharmaceuticals over framework copper species in copper-doped mesoporous silica microspheres. **Chemical Engineering Journal**, v. 274 p. 298-306, 2015.

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

MAZILLE, F.; MONCAYO-LASSO, A.; SPUHLER, D.; SERRA, A.; PERAL, J.; BENÍTEZ, N. L.; PULGARIN, C. Comparative evaluation of polymer surface functionalization techniques before iron oxide deposition. Activity of the iron oxide-coated polymer films in the photo-assisted degradation of organic pollutants and inactivation of bacteria. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 176-184, 2010.

MIRÓ, P.; ARQUES, A.; AMAT, A. M.; MARIN, M. L.; MIRANDA, M. A. A mechanistic study on the oxidative photodegradation of 2,6-dichlorodiphenylamine-derived drugs: Photo-Fenton versus photocatalysis with a triphenylpyrylium salt. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140-141, p. 412-418, 2013.

MONTEAGUDO, J. M.; DURAN, A.; AGUIRRE, M.; SAN MARTIN, I. Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process. **Journal of hazardous materials**, v.185, p. 131-139, 2011.

MONTEAGUDO, J.M.; DURAN, A.; CULEBRADAS, R.; SAN MARTIN, I.; CARNICER, A. Optimization of pharmaceutical wastewater treatment by solar/ferrioxalate photo-catalysis. **J Environ Manage**, v. 128, p. 210-219. 2013.

MUNOZ, M.; DE PEDRO, Z. M; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 249-265, 2015.

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

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

NITOI, I.; ONCESCU, T.; OANCEA, P. Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.19, p. 305-309, 2013.

NOGUEIRA, K. R. B.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI CAONAR. Use of solar energy in the treatment of water contaminated with phenol by photochemical processes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.25, p.671-682, 2008.

OLVERA-VARGAS, H.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.; BRILLAS, E. Electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale. **Separation and Purification Technology**, v. 146, p. 127-135, 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, 2007.

QUEIRÓS, S.; MORAIS, V.; RODRIGUES, C. S. D.; MALDONADO-HÓDAR, 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.

RAHIM POURAN, S.; ABDUL AZIZ, A. R.; WAN DAUD, W. M. A. 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.

RAMIREZ, J. H.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M.; MATA, G.; VICENTE, M. A.; ROJAS-CERVANTES, M. L.; LÓPEZ-PEINADO, A. J.; MARTÍN-ARANDA, R. M. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, p. 44-56, 2007.

RINALDI, R.; SCHIITH, F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass Energy. **Environ. Sci.**, v. 2, p. 610-626, 2009.

ROMERO, V.; ACEVEDO, S.; MARCO, P.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the beta-blocker metoprolol. **Water research**, v. 88, p. 449-457, 2015.

SANTOS-JUANES, L.; BALLESTEROS MARTIN, M. M.; ORTEGA GOMEZ, E.; CABRERA REINA, A.; ROMAN SANCHEZ, I. M.; CASAS LOPEZ, J. L.; SANCHEZ PEREZ, J. A. Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time: the keys for increasing plant efficiency. **Journal of hazardous materials**, v. 186, p. 1924-1929, 2011.

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.

SASHKINA, K. A.; PARKHOMCHUK, E. V.; RUDINA, N. A.; PARMON, V. N. The role of zeolite Fe-ZSM-5 porous structure for heterogeneous Fenton catalyst activity and stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 189, p. 181-188, 2014.

SEGURA, Y., MARTÍNEZ, F.; MELERO, J. A. Effective pharmaceutical wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136-137, p. 64-69. 2013.

SILVA, A. M. T.; ZILHÃO, N. R.; SEGUNDO, R. A.; AZENHA, M.; FIDALGO, F.; SILVA, A. F.; FARIA, J. L.; TEIXEIRA, J. Photo-Fenton plus *Solanum nigrum* L. weed plants integrated process for the abatement of highly concentrated metalaxyl on waste waters. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 213-220, 2012.

SIMUNOVIC, M.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L. Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process: Part II. The development of mechanistic model. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 280-289, 2011.

SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; GERNJAK, W.; MALATO, S.; LOPEZ, A.; AGUERA, A. Solar photo-Fenton degradation of nalidixic acid in waters and wastewaters of different composition. Analytical assessment by LC-TOF-MS. **Water research**, v. 45, p. 1736-1744, 2011.

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.

SUN, J. H.; SUN, S. P.; FAN, M. H.; GUO, H. Q.; LEE, Y. F.; SUN, R. X. Oxidative decomposition of p-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process. **Journal of hazardous materials**, v. 153, p. 187-193, 2008.

TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AITICHOY Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 103-108, 2008.

TAO, Y.; KANO, H.; ABRAMS, L.; KANEKO, K. Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. **Chemical reviews**, v. 106, p. 896-910, 2006.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, p. 1211-1220, 2003.

TROVO, A. G.; NOGUEIRA, R. F.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALATO, S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process--chemical and toxicological assessment. **Water research**, v. 45, p. 1394-1402, 2011.

VILAR, V. J.; MOREIRA, F. C.; FERREIRA, A. C.; SOUSA, M. A.; GONCALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A. Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process. **Water research**, v. 46, p. 4599-4613, 2012.

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

WEI, X.; SMIRNIOTIS, P. G. Synthesis and characterization of mesoporous ZSM-12 by using carbon particles. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 89, p. 170-178, 2006.

YIN, X.; CHU, N.; LU, X.; LI, Z.; GUO, H. Studies on the formation of hierarchical zeolite T aggregates with well-defined morphology in different template systems. **Solid State Sciences**, v. 51, p. 30-39, 2016.

YIN, X.; LI, Z.; WANG, S.; CHU, N.; YANG, J.; WANG, J. Hydrothermal synthesis of hierarchical zeolite T aggregates using tetramethylammonium hydroxide as single template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, p. 247-257, 2015.

YIP, A. C-K.; LEUNG-YUK LAM, F.; HU, X. Novel bimetallic catalyst for the photo-assisted degradation of Acid Black 1 over a broad range of pH. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 5150-5153, 2007.

YU, C.; ZHOU, W.; LIU, H.; LIU, Y. Dionysiou D. D. Design and fabrication of microsphere photocatalysts for environmental purification and energy conversion. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 117-129, 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.

ZHANG, Y.; PAGILLA, K. Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. **Desalination**, v. 263, p. 36-44, 2010.

ZHUANG, H.; HAN, H.; MA, W.; HOU, B.; JIA, S.; ZHAO, Q. Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater by a novel heterogeneous Fenton oxidation process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 33, p. 12-20, 2015.