

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Estudo de catalisadores Cu/[Si]MCM-41 na degradação do alaranjado de metila via reação de Fenton

Daniela Patrícia Freire Bonfim

Ouro Branco - MG - Brasil 2016

DANIELA PATRÍCIA FREIRE BONFIM

Estudo de catalisadores Cu/[Si]MCM-41 na degradação do alaranjado de metila via reação de Fenton

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal de São João del-Rei como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

> ORIENTADORES: Prof. Dr. Demian Patrick Fabiano Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista

OURO BRANCO – MG 2016

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Bonfim, Daniela Patrícia Freire. Estudo de catalisadores Cu/[Si]MCM-41 na degradação do alaranjado de metila via reação de Fenton / Daniela Patrícia Freire Bonfim ; orientador Demian Patrick Fabiano; coorientador Marcelo da Silva Batista. -- Ouro Branco, 2016. 70 p.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2016.
1. Catálise. 2. Reação de Fenton Heterogênea. 3. Síntese e caracterização de materiais. I. Fabiano, Demian Patrick , orient. II. Batista, Marcelo da Silva , co-orient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e da persistência, por ter guiado os meus passos para que essa trajetória fosse repleta de bênçãos.

Aos meus pais, Ronaldo e Hélia, obrigado pela oportunidade, pelo amor, incentivo e apoio incondicional. Meus exemplos de bondade, honestidade, simplicidade e amor.

Às minhas irmãs, Lívia e Renata, por, mesmo à distância, estarem sempre presentes e dispostas a me ajudar. Pela confiança, motivação e compreensão pelos momentos de ausência.

Em especial aos meus orientadores, Prof. Dr. Demian Patrick Fabiano e Dr. Marcelo da Silva Batista, muito obrigada por todo incentivo, orientação, paciência e dedicação, por todos seus esforços para a melhoria e conclusão deste trabalho. Principalmente, por acreditar em mim e em meu trabalho e por toda a oportunidade de crescimento profissional e pessoal que me proporcionaram através de seus ensinamentos e amizade.

Agradeço também à amiga e parceira Ivana Cruz por todo o apoio e suporte dado à realização deste trabalho. Foi fundamental.

Aos membros da banca examinadora, tanto da qualificação quanto da defesa, pela disposição em contribuírem para a melhoria deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelos ensinamentos compartilhados ao longo desses dois anos. Em especial ao Edson, pela sincera amizade.

Aos técnicos do laboratório Flaviana, Telma e José Luiz por transformarem as longas horas no LEQ em momentos descontraídos e agradáveis. Obrigada pelo apoio sincero em todos os momentos.

Aos colegas da primeira turma do PPGEQ que se tornaram grandes amigos durante esses dois anos: Aline, Cássia, Jamilly (in memoriam), Jeneine, Maria Rita, Priscila e Vítor. À Cassinha, obrigada pela colaboração e parceria para a realização deste projeto que nos fizeram desenvolver uma bela amizade a partir das longas e divertidas horas no laboratório; à minha dupla Jeneine que sempre tornava os momentos de estudo os mais animados e leves possíveis sem perder o compromisso; à Aline que se tornou uma grande amiga durante o mestrado; ao Vitor, Pri e Maria Rita, não menos importantes,

mas peças fundamentais para que esse tempo fosse mais leve, com muito companheirismo, motivação e momentos alegres.

Ao Alex Gonçalves, aluno de iniciação científica do Prof. Dr. Demian Patrick Fabiano, pela parceria, colaboração, incentivo e amizade cultivada durante esse tempo.

Às novas companheiras de república desse curto período de 2 anos que se tornaram grandes amigas e que, com certeza, fizeram com que esse tempo fosse especial. Muito obrigada meninas da "República Casa Verde" e "Lar doce Lar" pela acolhida, consideração, amizade, carinho e zelo. Sem esquecer daqueles que desde os tempos de graduação são referência de amizade e companheirismo em Ouro Branco, minha eterna "Família dois em um".

Aos meus amigos por sempre incentivarem esse caminho percorrido. Obrigada pela amizade, cumplicidade, palavras de apoio e incentivo, e por também, compreenderem os momentos de ausência.

E, finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, muito obrigada.

"Ouça sempre a instrução de seu pai e não despreze o ensino de sua mãe. Eles serão um enfeite para a sua cabeça e um enfeite para o seu pescoço."

Provérbios de Salomão

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo simplificado dos processos oxidativos avançados para a mineralização da matéria orgânica (BOTTREL, 2012).	2
Figura 2. Mineralização de Orange II pela ação de catalisador Cu/M41 e Fe/M41 em diferentes valores de pH (Lam; Hu, 2007).	8
Figura 3 . Lixiviação do cobre em função do tempo de reação com diferentes porcentagens em massa de cobre suportado (Lam; Hu, 2007).	12
Figura 4. Estrutura do Cromotrope 2R (PAIVA et al., 2005).	14
Figura 5. Estrutura do Alaranjado de Metila (PAIVA et al., 2005).	14
Figura 6. Mecanismo de degradação do corante alaranjado de metila (DEVI <i>et al.</i> , 2010).	15
Figura 7. Ilustração da estrutura de MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (Grecco <i>et al.</i> , 2013).	16
Figura 8. Esquema de organização da MCM – 41 (CHENG <i>et al.</i> ,1995).	18
Figura 9. Mecanismos ideais propostos por Beck e colaboradores (1992) para a formação da MCM-41: (1) Mecanismo LCT e (2) Mecanismo Cooperativo (FABIANO, 2010).	19
Figura 10. Periodicidade da fase mesoporosa de sílica da [CTA]Si-MCM-41 (a) material bem organizado (b) material com baixa organização (MARTINS <i>et al.</i> , 2007).	20
Figura 11. Padrão de difração de raios-X a partir de [C16TMA] -MCM-41 das amostras preparadas com diferentes proporções de amônia (x) e etanol/sílica (Y) (MARTINS <i>et al.</i> , 2007).	20
Figura 12. Padrão de difração de raios x em ângulos baixos para MCM-41 (GRÜN <i>et al.</i> , 1999).	21
Figura 13 . Padrão de difração de raios x em ângulos altos para MCM-41 em diferentes amostras impregnadas com metal (Xia <i>et al.</i> ,2011a).	22
Figura 14 . Isoterma de adsorção do tipo IV segundo a classificação da IUPAC (1972). (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001).	23
Figura 15. Isotermas de adsorção de nitrogênio para as amostras MSM, MSCM, MSACM E MS2CM (Y. Ling <i>et al.</i> , 2014).	25
Figura 16. Padrão de difração de raios x em ângulos baixos para as amostras MSM, MSCM, MSACM E MS2CM (LING <i>et al.</i> , 2014).	26

Figura 17. (a) Difratograma padrão para o CuO; (b) Difratograma padrão

ii

Figura 18. Espectros de absorbância nas regiões UV-Vis para os catalisadores Cu/ZSM-5 (URQUIETA-GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2002).	29
Figura 19. Feixe de Raios X incidindo sobre a amostra e sendo refratados (ANDRADE, 2007).	32
Figura 20. Desenho da construção do reator utilizado nos experimentos com o corante alaranjado de metila.	36
Figura 21. Isotermas de fisissorção de nitrogênio: a-MCM-41pura, b- MCM-41(Si/Cu=5), c-MCM-41(Si/Cu=10), d-MCM-41(Si/Cu=20), e-MCM-41(Si/Cu=50), f-MCM-41 (Si/Cu=100).	40
Figura 22. Figura 21. Difratogramas de raios X em 2 Θ entre 1,5 e 10° para os catalisadores com razões molares [Si]MCM-41/Cu = 5, 10, 20, 50 e 100 e [Si]MCM-41 pura.	41
Figura 23. Difratogramas de raios X em 2 Θ entre 10 a 80° para os catalisadores com razões molares [Si]MCM-41/Cu = 5, 10, 20, 50 e 100.	42
Figura 24. Perfis de RTP dos catalisadores sintetizados e da [Si]MCM-41 pura.	44
Figura 25. Espectros de absorbância nas regiões UV-Vis para o suporte, [Si]MCM-41, e para os catalisadores [Si]MCM-41/Cu = 5, 10, 20, 50 e 100.	46
Figura 26. Porcentagem de descoloração por adsorção em função do tempo para diferentes tipos de catalisadores considerando uma massa de 150mg de catalisador utilizado nos testes a pH ácido.	48
Figura 27. Porcentagem de descoloração em função do tempo para diferentes tipos de catalisadores considerando uma massa de 150mg de catalisador utilizado nos testes a pH ácido. Figura 28. Porcentagem de descoloração em função do tempo para	49
diferentes tipos de catalisadores considerando uma massa de 150 mg de catalisador utilizado nos testes a pH igual a 5,0.	51
Figura 29. Porcentagem de descoloração em função do tempo para o catalisador [Si]MCM-41/Cu=5 em diferentes valores de pH considerando uma massa de 150 mg de catalisador.	52
Figura 30. Cinética dos catalisadores sintetizados considerando uma massa de 150 mg de catalisador utilizado nos testes a pH ácido sem considerar o equilíbrio de adsorção.	53
Figura 31. Curva analítica de calibração da solução de Alaranjado de Metila a 498 nm em pH 3.	69
Figura 32. Curva analítica de calibração da solução de Alaranjado de Metila a 498 nm em pH 5.	69

Figura 33. Curva analítica de calibração da solução de Alaranjado de Metila a 498 nm em pH 7.

70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades estruturais das amostras: Área específica (S_{BET}), volume de poros (Vp) e tamanho de poros (Dp) (XIA <i>et al.</i> , 2011a).	24
Tabela 2. Dados das massas dos reagentes utilizados na impregnação à seco, razões molares (SiO ₂ /CuO) nos catalisadores obtidos e teor mássico de metal sobre o suporte [SiO ₂]MCM-41.	32
Tabela 3. Propriedades estruturais das amostras: Área específica (S_{BET}), volume de poros (Vp) e tamanho de poros (Dp).	39
Tabela 4. Dados de temperatura de redução para os catalisadores obtidos [SiO2]MCM-41/Cu e o suporte puro [SiO ₂]MCM-41.	45
Tabela 5. Valores da frequência de renovação, TOF, para os materiais sintetizados	56

RESUMO

Dentre as técnicas de tratamento de águas residuais, os processos oxidativos avancados merecem destaque por sua elevada capacidade de oxidar a matéria orgânica através dos radicais hidroxila. Particularmente, a reação de Fenton (Fe/H₂O₂) mostra-se eficaz no tratamento de efluentes industriais têxteis contendo poluentes orgânicos não biodegradáveis, tais como os corantes. Como uma alternativa à reação de Fenton clássica, optou-se pela reação de Fenton Cuprosa (Cu/H₂O₂) em sistema heterogêneo. Neste trabalho foram estudados catalisadores de óxido de cobre suportados na sílica mesoporosa tipo MCM-41 através de caracterização pelas técnicas de difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, redução à temperatura programada de H₂ (RTP-H₂), espectroscopia UV-Vis e sua atividade catalítica na reação de degradação do alaranjado de metila. O método de síntese dos catalisadores resultou na formação de materiais com estrutura mesoporosa do tipo MCM-41. Foi sintetizado o suporte [Si]MCM-41, com área superficial específica de 782 m².g⁻¹ e diâmetro médio de poros igual a 4,60 nm. Posteriormente, foi realizada uma impregnação incipiente de nitrato de cobre para a obtenção dos catalisadores com as seguintes razões molares [Si]MCM-41/Cu = 100, 50, 20, 10 e 5. Foi verificado, pela técnica de fisissorção de nitrogênio que a área superficial dos catalisadores é reduzida com o aumento da quantidade de óxido de cobre devido, provavelmente, ao bloqueio parcial dos poros do suporte de sílica por aglomerados de óxido de cobre. Pelos termogramas do RTP-H₂ foram verificados picos de redução do óxido de cobre em temperaturas entre 300 e 475 °C, cuja variação ocorreu devido às diferentes interações metal-suporte. Por outro lado, o aumento da quantidade de óxido de cobre nos catalisadores favoreceu a descoloração do corante. Foi observado que ocorre adsorção do corante sobre o suporte de sílica, entre 5 e 15 % (mg de corante adsorvido/mg SiO₂ no material). Os testes catalíticos com os catalisadores com [Si]MCM-41/Cu = 100, 50, 20, 10 e 5 atingiram descoloração do corante de 18, 23, 31, 61 e 75 %, respectivamente, em pH = 3, já em pH = 5 as taxas de descoloração foram 50, 38, 32, 28,5 e 28%, respectivamente. Para o catalisador com maior teor mássico de óxido de cobre ([Si]MCM-41/Cu = 5) as taxas de descoloração foram de 75, 50 e 40 % em valores de pH iguais a 3, 5 e 7, respectivamente, o que garante atividade do catalisador em relação ao aumento de pH. Este desempenho é um avanço significativo para a reação de Fenton cuprosa já que os catalisadores Cu/MCM-41 mostraram-se promissores para a degradação de poluentes.

ABSTRACT

Among the wastewater treatment techniques, advanced oxidation processes are noteworthy for its high capacity to oxidize the organic matter through hydroxyl radicals. Particularly, the Fenton reaction (Fe/H₂O₂) is effective in the treatment of textile industrial wastewater containing non-biodegradable organic pollutants such as dyes. As an alternative to the classic Fenton reaction, we opted for the Fenton cuprous reaction (Cu/H_2O_2) in heterogeneous system. In this work was studied copper oxide catalyst supported on mesoporous silica type MCM-41 through characterization by X-ray diffraction techniques, nitrogen physisorption, temperature programmed reduction of H₂ (RTP-H₂), UV-Vis spectroscopy and its catalytic activity in the methyl orange degradation reaction. The synthesis method of the catalysts resulted in the formation of mesoporous materials of the MCM-41 type. The support [Si] MCM-41 was synthesized, with a specific surface area of 782 m^2 .g⁻¹ and average pore diameter equal to 4.60 nm. Later, was performed an incipient wetness impregnation of copper nitrate to obtain the catalysts with the following reasons [Si] MCM-41 / Cu = 100, 50, 20, 10 and 5. It was found by the technique of the nitrogen physisorption that the surface area of the catalyst is reduced with the increasing of copper oxide due, probably, to the partial blockage of the pores of the silica support by copper oxide clusters. By the thermograms RTP-H2, was observed copper oxide reduction peaks at temperatures between 300 and 475°C, which variation was due to different metal-support interactions. On the other hand, the increasing of copper oxide in the catalysts promoted the degradation of the dye. It was observed that there is adsorption of the dye on the silica support, between 5 and 15% (mg of dye adsorbed / mg SiO_2 in the material). The catalytic tests with the catalysts [Si] MCM-41 / Cu = 100, 50, 20, 10 and 5 reached dye degradation of 18, 23, 31, 61 and 75%, respectively, at pH = 3, in pH = 5 the degradation rates were 50, 38, 32, 28.5 and 28%, respectively. For the catalyst with a higher mass content of copper oxide ([Si] MCM-41 / Cu = 5) the degradation rates were 75, 50 and 40% at pH values equal to 3, 5 and 7, respectively, which ensures the activity of the catalyst compared to the increase of pH. This performance is a significant breakthrough for the Fenton cuprous reaction since the catalysts Cu/MCM-41 have shown promise for pollutant degradation.

1. Introdução 1
2. Revisão Bibliográfica
2.1. A Reação de Fenton
2.2. Corantes
2.3Sílicas Mesoporosas: Peneiras moleculares
2.3.1 Família M41S (MCM-41, MCM-48 e MCM-50)
2.3.2 MCM-41: Características
2.4Influênica da impregnação metálica na estrutura mesoporosa MCM-41
3. Materiais e métodos
3.1 Reagentes, materiais e equipamentos
3.1.1 Reagentes
3.1.2 Materiais e equipamentos
3.2 Métodos
3.2.1 Síntese dos catalisadores: MCM-41
3.2.2 Impregnação do suporte: adição da fase ativa
3.3 Caracterização dos catalisadores
3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)
3.3.2. Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H ₂)
3.2.3. Espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) 34
3.3.3. Fisissorçao de nitrogênio (N ₂)
3.4Testes catalíticos
4. Resultados e discussão
4.1 Testes de caracterização dos catalisadores
4.1.1 Análise de fisissorção de nitrogênio
4.1.2 Difratometria de raios X (DRX)
4.1.3 Redução com H_2 à temperatura programada (RTP- H_2)
4.1.4. Espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) 46
4.2 Testes catalíticos
4.2.1 Adsorção
4.2.2. Testes catalíticos considerando adsorção
5. Conclusão
6. Sugestão para trabalhos futuros
7. Referências Bibliográficas
8. Anexos
Curva analítica de calibração do corante alaranjado de metila

SUMÁRIO

1. Introdução

O crescimento desordenado das grandes cidades e centros industriais tem levado à concentração de substâncias tóxicas a níveis inaceitáveis no ambiente, as quais agem, irreversivelmente, na flora e na fauna, além de colocar em perigo a saúde e a vida dos seres humanos (BAZZO, 2012). A água é considerada um dos bens mais preciosos para a humanidade. Diante disso, sua conservação torna-se indispensável nos dias de hoje, principalmente, diante do rápido crescimento da população mundial.

Dentre as várias fontes de contaminação dos recursos hídricos é possível destacar o setor industrial, em razão do elevado consumo de água e da consequente geração de grandes volumes de resíduos (COLPINI *et al.*, 2008). Dentro deste contexto, as indústrias têxteis ocupam um lugar de destaque, uma vez que, dependendo do processo e do equipamento utilizado, da qualidade do produto final e do tipo de fibra beneficiada, o consumo de água alcança valores entre 25 e 250 m³ por tonelada de produto (ROBINSON *et al.*, 2001; CHACÓN *et al.*, 2006).

Várias indústrias usam corantes como pigmentos. Existe uma vasta variedade de corantes no mercado para diversas aplicações. Os corantes podem ser classificados como azo, metano triaril, de antraquinona, de ftalocianina ou heterocíclicos, de acordo com a sua estrutura química. Os corantes podem ser caracterizados também de acordo com o seu método de aplicação como corantes reativos, corantes diretos, corantes ácidos, corantes dispersos ou corantes catiônicos. Os efluentes da indústria têxtil geralmente contêm alta concentração de produtos químicos orgânicos e inorgânicos, e são caracterizados por demanda química de oxigênio muito alta (DQO) e altos valores de carbonos orgânicos totais (TOC) bem como cores fortes. Métodos físicos, químicos e biológicos estão disponíveis para tratamento de águas residuais descarregadas a partir dessas indústrias. No entanto, os métodos físicos, tais como a extração líquido-líquido, troca iônica, adsorção, coluna de ar ou vapor, entre outros, são ineficazes para tratar os poluentes que não são prontamente adsorvíveis ou voláteis e têm mais desvantagens porque simplesmente transferem os poluentes para outra fase, em vez de destruí-los (RODRÍGUEZ et al., 2008). Além disso, a estrutura aromática e complexa dos corantes é resistente à luz, à atividade biológica e a outras condições ambientais degradativas. Os efluentes dessas indústrias tornam-se, então, a cada dia um grande problema ambiental por apresentarem difíceis condições de remoção de poluentes a partir de solução aquosa,

uma vez que, os tratamentos convencionais não são efetivos para remediar tal problema. A maior preocupação, entretanto, está relacionada com a descarga de resíduos contendo corantes-azo, os quais podem ser biotransformados no ambiente, gerando produtos de elevado poder carcinogênico e mutagênico (OZTÜRK; ABDULLAH, 2006). Dessa forma, o tratamento de resíduos aquosos contendo corantes deve ser priorizado.

Nos últimos anos, os Processos de Oxidação Avançada (POA) têm sido intensamente investigados como uma alternativa viável ao tratamento de efluentes que não se adaptam aos tratamentos clássicos (Figura 1). O desenvolvimento de novos métodos de tratamento engloba investigações sobre esses processos que consistem em técnicas de degradação oxidativa nas quais ocorre a produção de espécies altamente reativas que são capazes de degradar parcial ou totalmente a matéria orgânica. A remoção dos contaminantes nesse processo se dá através de processos químicos que produzem alterações na estrutura dos poluentes e envolvem a geração de radicais hidroxila (·OH) (TARR, 2003) como um oxidante primário (HUA; HOFFMANN, 1997). O radical hidroxila (·OH) é o segundo maior oxidante, abaixo apenas do flúor. Estes radicais são muito reativos, atacam a maior parte das moléculas orgânicas e inorgânicas e não apresentam seletividade elevada (SKOUMAL et al., 2006; ROSENFELDT et al., 2007), reagem com a maioria dos compostos orgânicos com valores de taxas de difusão próximas (ARANTES; MILAGRES, 2007). Além disso, possibilitam a degradação de inúmeros contaminantes orgânicos tóxicos e recalcitrantes, independente da presença de outros compostos e em tempos relativamente curtos (BOTTREL, 2012). Dentre os POA's podem-se citar o processo Fenton, a reação Tipo Fenton, a fotocatálise heterogênea, foto-Fenton fotólise, etc.



Figura 1. Esquema representativo simplificado dos processos oxidativos avançados para a mineralização da matéria orgânica (BOTTREL, 2012).

Dentre os processos mencionados, a reação homogênea do processo Fenton já está em uso para purificação de águas residuais industriais. Entretanto, o uso de catalisador heterogêneo nos processos Fenton mostra-se viável à capacidade de completar a mineralização de compostos orgânicos à temperatura ambiente e da facilidade da separação dos catalisadores heterogêneos do efluente tratado. Devido a estas vantagens, grande esforço tem sido feito no desenvolvimento de catalisadores contendo íons ferro para o processo de catálise heterogênea baseada no processo Fenton (RODRÍGUEZ *et al.*, 2008).

Vários estudos têm sido publicados sobre um suporte para os catalisadores heterogêneos de Fenton, tais como MgO, SiO₂ e zéolita (BARAN *et al.*, 2016; BULÁNEK *et al.*, 2001; DEVI *et al.*, 2010; NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010). Também, cobre ou ferro contendo argilas pilarizadas foram usados como catalisadores (YIP, LAM; HU, 2005). É bem conhecido que, em teoria, a característica mais importante dos processos Fenton heterogêneos é a formação de radicais hidroxilas, que são altamente oxidativos, não seletivos e capazes de decompor-se em muitos compostos orgãnicos.

No entanto, o cobre também atua como um catalisador na decomposição de H_2O_2 (reação de Fenton cuprosa), de modo similar ao ferro. Ambos metais de transição reagem com peróxido de hidrogênio formando complexos intermediários que em seguida se decompõem formando o radical hidroxila (AGUIAR *et al.*, 2007; NICHELA *et al.*, 2013).

Diante do exposto, o objetivo do trabalho foi estudar a ação catalítica de óxido de cobre suportado em sílica mesoporosa tipo MCM-41 com aplicação na reação Fenton Cuprosa (ou reação Tipo Fenton, como também é chamada) tendo como molécula modelo o azocorante alaranjado de metila.

Os objetivos específicos foram (i) sintetizar o suporte de sílica tipo MCM-41 através de uma metodologia proposta por Grün e colaboradores (1999) e com posterior impregnação incipiente de óxido de cobre em 5 diferentes proporções molares de sílica/cobre (1:5; 1:10; 1:20; 1:50 e 1:100), ou seja, variando a massa de metal impregnado; (ii) avaliar a influência da impregnação sobre a estrutura do suporte e as propriedades texturais através de testes de caracterização de catalisadores como difratometria de raios X (DRX), redução à temperatura programada (RTP-H₂), espectroscopia UV-Vis e fississorção de nitrogênio; (iii) realizar testes de adsorção do corante sobre os catalisadores e (iv) realizar testes catalíticos de degradação do corante alaranjado de metila, baseados na reação Tipo Fenton, em pH variando do neutro ao ácido com os catalisadores sintetizados, para assim analisar a influência da variação da quantidade do metal impregnado nos catalisadores.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. A Reação de Fenton

Em 1876, H. J. H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio e íons Fe²⁺ (FENTON, 1876 *apud* CASTRO; FARIA, 2001). Utilizando este reagente, muitas moléculas orgânicas podiam ser facilmente oxidadas sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamentos complexos. A reação Fenton é definida hoje, como a geração catalítica de radicais hidroxila a partir da reação em cadeia entre o íon ferroso (Fe²⁺) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em meio ácido, gerando CO₂, H₂O e sais inorgânicos como produto final de sua reação (FLAHERTY *et al., apud* CASTRO e FARIA, 2001; COSTA, *et al.*, 2003; ESPLUGAS, *et al.*, 2002).

Atualmente, os processos de tratamento via reação de Fenton são utilizados para tratar uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos que não são passíveis de tratamentos biológicos. Podem ser aplicados para tratar águas residuais, lamas ou mesmo na remediação de solos contaminados (USPEROXIDE, 2014; MILLIOLI; FREIRE; CAMMAROTA, 2002; BIGDA, 1995 *apud* CASTRO e FARIA, 2001). Tal sistema foi usado por muito tempo devido à sua alta atividade catalítica. No entanto, existem algumas desvantagens para este sistema quando utilizado catalisador homogêneo. Em primeiro lugar, o íon férrico restante no efluente tratado requer um sistema de separação, que complica o processo e o torna antieconômico. Em segundo lugar, os reagentes de Fenton funcionam bem apenas dentro de uma estreita gama de pH, (2-4), o que limita muito o desempenho catalítico de sistemas de oxidação porque a maior parte das águas residuais tem valores de pH entre 5 e 7 (LAM; HU; YIP, 2007). A catálise heterogênea surge como uma importane alternativa à esse processo porque elimina a necessidade de se adicionar catalisador solúvel e também a necessidade de tratar a lama resultante.

Vários investigadores sugeriram que a utilização de outros metais de transição tais como o cobre, o rutênio, o cério, o manganês e etc, também podem promover a geração de radicais hidroxila a partir de H_2O_2 numa gama extensa de pH (pH 3-7) (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010).

Mantzavinos (2003a) estudou a oxidação de derivados do ácido cinâmico que compara o comportamento de Cu(II) e Fe(II) como catalisadores para a reação de Fenton. Ambos os cátions provaram ser eficazes na reação de oxidação, embora Cu(II)

apresentasse maior eficácia em comparação com Fe(II) em temperaturas mais elevadas. Mantzavinos (2003b), também estudou a oxidação via reação de Fenton de um efluente sintético contendo derivados do ácido benzóico com Cu(II) e Fe(II); foi relatado que o reagente de Fenton clássico (Fe-II/H₂O₂) foi menos eficaz do que o Cu(II), medido em termos de mineralização em altas temperaturas. Nichela e colaboradores (2013) relataram maior atividade de Cu(II) em relação ao Fe(III) na redução de carbono orgânico total (TOC) em sistemas de oxidação de nitrobenzeno por peróxido de hidrogênio em sistemas homogêneos. Todos estes estudos sugerem que o Cu(II) pode ser um adequado candidato para substituir o Fe(II) na reação de Fenton.

Varios pesquisadores (NEAMTU *et al.*, 2003) apontam o cobre como um catalisador a ser utilizado em substituição ao ferro, já que o mesmo se comporta de forma semelhante aos reagentes clássicos, porém, em uma faixa de pH mais ampla e tem sido utilizado com sucesso no tratamento de vários poluentes orgânicos. No entanto, o processo de oxidação usando cobre em reação homogênea é frequentemente contrariado porque é perigoso para os animais aquáticos e seres humanos devido ao fenômeno de bioacumulação. Esta é a razão pela qual o catalisador de cobre é muitas vezes utilizado apenas em reações em fase gasosa. Diante disso, a utilização do cobre como catalisador tem sido sugerida como sendo suportado num substrato sólido poroso, ou seja, em sistema heterogêneo afim de evitar a contaminação de ambientes aquáticos. Além disso, é sabido que a atividade catalítica do complexo de metal é reforçada quando o mesmo encontra-se encapsulado em qualquer matriz de suporte como zeólita ou alguns materiais mesoporosos.

As zeólitas, em geral são caracterizadas por elevadas áreas superficiais específicas e alta capacidade de troca catiônica. Convencionalmente, existem vários métodos para o revestimento de um catalisador de metal sobre um substrato tais como o método hidrotérmico de sol-gel, co-precipitação com impregnação, impregnação incipiente e deposição por vapor. É preciso garantir elevada adesão do metal ao substrato poroso para evitar a lixiviação do catalisador no meio reacional (LAM; HU; YIP, 2007).

O sistema clássico de Fenton utiliza íons ferrosos como catalisadores que reagem com peróxido de hidrogênio, produzindo radicais hidroxila com poderosa capacidade oxidativa:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow HO^{-} + HO^{-} + Fe^{3+}$$
(1)

Os radicais hidroxila gerados podem então reagir com os íons ferrosos, por exemplo, para formar íons férricos, ou com produtos orgânicos e inorgâncios:

$$Fe^{2+} + OH \rightarrow OH^- + Fe^{3+}$$
 (2)

$$\cdot OH + ORGÂNICOS \rightarrow PRODUTOS$$
(3)

$$\cdot OH + INORGÂNICOS \rightarrow PRODUTOS \tag{4}$$

Como mencionado anteriormente, o cobre também atua como um catalisador na decomposição de H_2O_2 (reação de Fenton cuprosa), de modo similar ao ferro. Na reação de Fenton cuprosa, o complexo formado entre H_2O_2 e o metal é mais estável que na reação de Fenton ferrosa. Como consequência, as espécies ativadas da reação de Fenton cuprosa podem ser o radical \cdot OH ou ainda o íon Cu³⁺. Sabe-se que em algumas condições em que não há produção de radicais hidroxila, o cobre em seu maior estado de oxidação é considerado o principal oxidante. A atividade de Cu(III), no entanto, é fortemente dependente do pH e, em algumas circunstâncias, apresenta menor reatividade se comparado aos radicais hidroxila (ZHANG *et al.*, 2014). Um fator considerável é que sais de cobre são de fácil obtenção e baratos. Para a reação de Fenton Cuprosa, os íons cobre de menor número de oxidação reagem com peróxido de hidrogênio para gerar o radical hidroxila.

$$Cu^{+} + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^{-} + Cu^{2+}$$
(5)

O radical hidroxila se comporta da mesma maneira como explicitado na reação clássica de Fenton, de modo não seletivo e altamente oxidante. O mecanismo de produção de radicais hidroxila segue um conjunto de reações como explicitado a seguir.

$$Cu(II) + H_2O_2 + \leftrightarrow \cdot OH_2 + H^+ + Cu(I)$$
(6)

$$\cdot OH_2 \leftrightarrow O_2^+ + H^+ (pka = 4,8) \tag{7}$$

$$Cu(II) + O_2^{-} \leftrightarrow Cu(I) + O_2$$
(8a)

$$Cu(II) + OH_2 \leftrightarrow Cu(I) + O_2 + H^+$$
(8b)

$$Cu (I) + H_2O_2 \rightarrow OH + Cu(II) + OH^-$$
(9a)

$$Cu(I) + H_2O_2 \rightarrow Cu(III) + 2OH^-$$
(9b)

No primeiro passo, Cu(II) é reduzido a Cu(I) por meio de H_2O_2 , que produz um radical hidroperoxila, $\cdot HO_2$, como na reação 6. Tal radical ou a sua base conjugada (radical superóxido) pode reduzir outra molécula de Cu(II) (reação 8a e 8b). Finalmente, a reação irreversível de Cu(I) com H_2O_2 produz $\cdot OH$ (reação 9a) ou Cu(III), como na

reação 9b. Neste processo, a cinética global depende da taxa de redução de Cu(II) a Cu(I), que é regida pela reação 6, ou seja, a etapa limitante. A reação 6 é acelerada por aumento do pH, pois é mediada pelo íon hidroperoxila (a forma desprotonada de H_2O_2 , $\cdot OH_2$) (ZHANG *et al.*, 2014).

A redução de Cu(II) a Cu(I) apresenta parâmetros cinéticos inferiores à reação clássica de Fenton, conforme pode ser visto nas equações seguintes. Assim, confirma-se uma eficiência menor da reação Fenton Cuprosa em relação àquela conduzida por íons de ferro em sistemas cujo pH é menor do que 3 (ZHANG *et al.*, 2014). Entretanto, a reação de Fenton Cuprosa, é efetiva em uma faixa de pH mais ampla que a reação de Fenton Ferrosa (BARRETO; SANTANA; AGUIAR, 2016), o que justifica seu uso.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$$
 k=76M⁻¹.s⁻¹ (10)

$$Cu^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^+ + \cdot OH_2 + H^+ \qquad k=1,15x10^{-6}M^{-1}.s^{-1}$$
 (11)

$$Cu^{+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + \cdot OH + OH^{-} = k = 1,0 \times 10^4 M^{-1}.s^{-1}$$
 (12)

A dependência da velocidade inicial de oxidação está relacionada à concentração de peróxido de hidrogênio. Variando sua concentração e mantendo as outras condições operacionais constantes é sabido que o aumento da concentração de H₂O₂ acelera a degradação do corante no início da reação. Isso pode ser explicado pelo efeito de radicais hidroxila produzidos, já que a adição de H₂O₂ é conhecida por aumentar a taxa de degradação. No entanto, após um período relativo de tempo de reação, não há nenhuma alteração significativa na quantidade de corante removido. Isso ocorre porque, em doses elevadas, o peróxido de hidrogênio pode também atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (·OH₂), o qual apresenta um menor potencial de redução ($\vec{E} = 1,42$ V) que o ·OH ($\vec{E} = 2,8$ V), prejudicando, portanto, o processo de degradação. Os radicais hidroperoxila são muito menos reativos e não contribuem para a degradação oxidativa de substratos orgânicos, que ocorrem apenas pela reação com ·OH. O efeito prejudicial do excesso de H2O2 na degradação de compostos orgânicos foi observado na degradação de herbicidas e efluentes, o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada (PATERLINI; NOGUEIRA, 2005).

Após o processo de tratamento, os produtos de oxidação são geralmente compostos de baixo peso molecular que são frequentemente mais facilmente biodegradáveis ou, em algumas instâncias, os compostos orgânicos são reduzidos a dióxido de carbono e água, entre outras matérias inorgânicas (RODRÍGUEZ et al., 2010).

Diferentes tipos de reatores têm sido utilizados para esta finalidade. Todos estes processos dependem muito das condições do pH, da concentração do catalisador, da concentração de H₂O₂, da concentração inicial de corante e da temperatura. Não existe um valor ideal para pH, concentração de catalisador, concentração de H₂O₂ e para a temperatura em todos os processos. Mesmo assim, os processos Fenton são um dos melhores métodos para a degradação de corante, sendo apenas necessário testar e avaliar as condições ótimas de operação (BONFIM; OLIVEIRA, 2014). Nesse sentido, várias pesquisas têm sido feitas com esse objetivo e já existem diversos artigos (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010; MILLIOLI; FREIRE; CAMMAROTA, 2002; PRADHAN; PARIDA, 2012; ESPLUGAS, *et al.*, 2002; DEVI *et al.*, 2010; LYU; ZHANG; HU, 2015) que reportam as condições ótimas de operação.

Lam, Yip e Hu (2007) reportam a síntese de um catalisador heterogêneo através do apoio de metal de cobre em MCM-41 por deposição de vapor químico (DCV). A utilização de oxigênio como gás transportador e agente oxidante foi muito importante para produzir um catalisador estável e eficaz. Este catalisador de cobre suportado em MCM-41 foi avaliado na degradação foto-Fenton de um poluente, um corante conhecido como Orange II. Os resultados mostram a eficácia do catalisador Cu/MCM-41 na mineralização do carbono orgânico total (COT) de 80%, 78% e 70% a pH 3; 5,5 e 7, respectivamente, superando com êxito o problema de baixa eficiência da reação de Fenton convencional a pH elevado, como pode ser observado na Figura 2.



Figura 2. Mineralização de Orange II pela ação de catalisador Cu/M41 e Fe/M41 em diferentes valores de pH (LAM; YIP; HU, 2007).

A análise da Figura 2 permite inferir que a atividade da reação clássica de Fenton é prejudicada quando há aumento do pH. O catalisador à base de ferro apresentou a pH 5,5 taxa de degradação de 60% enquanto o catalisador Cu/MCM-41 de 77%. Em pH igual a 7, as eficiências foram 40 e 70%, respectivamente, para o catalisador de ferro e o de cobre. No entanto, Fe/MCM-41 proporciona uma melhor remoção de TOC a pH 3 (83%) em relação ao catalisador impregnado com cobre (80%). Para os autores, estes resultados afirmam que o catalisador desenvolvido (Cu/MCM-41) é uma solução promissora para o problema de trabalho em faixas estreitas de pH enfrentado pela reação de Fenton convencional. Portanto, Cu/MCM-41 é considerado mais aplicável do que Fe/MCM-41 em aplicações reais porque a maior parte das águas residuais é levemente de natureza ácida, isto é, pH ligeiramente inferior a 7, em que Fe/MCM-41 frequentemente perderia sua atividade (LAM; YIP; HU, 2007). Importante ressaltar que a pH igual a 3, a eficiência do catalisador de cobre suportado não foi muito inferior à do Fe/MCM-41, garantindo que a substituição da reação clássica, a valores baixos de pH, não compromete a eficiência do processo.

Lam, Yip e Hu (2007), também avaliaram o efeito da carga de cobre sobre o desempenho catalítico de degradação de corantes azo. Segundo os autores, quanto maior a carga de cobre maior foi a remoção de carbono, ou seja, quanto maior o efeito da carga de cobre maior é a mineralização de carbono dentro da faixa estudada, entre 0,82 e 3,27% em peso de cobre. A eficiência da mineralização foi estudada num tempo de reação de 2h e foi relatada como sendo 75% em 0,82% em peso, 77% a 1,79% em peso, 78% a 2,51% em peso, e 80% a 3,27% em peso. Dessa forma, observou-se que as taxas de degradação aumentaram ligeiramente com o aumento do carregamento de cobre na MCM-41.

Lyu, Zhang e Hu (2015) analisando o comportamento da degradação de fármacos através de sílica mesoporosa dopada com cobre também relataram a mesma relação do aumento da atividade catalitica com o aumento da quantidade de metal impregnado. Lyu, Zhang e Hu (2015), embora trabalhassem com sistema homogêneo, também relataram que o aumento gradativo da quantidade de metal adicionado ao catalisador acarretou aumento nas taxas de degradação da matéria orgânica. Neste trabalho, onde a adsorção foi considerada de 10% para cada tipo de catalisador, as taxas de degradação encontradas foram de 80% para a amostra contendo a menor quantidade de metal até 96% para a amostra contendo uma quantidade maior de óxido de cobre. Importante ressaltar, que quando se trabalha com sistema homogêneo as taxas de

degradação são mais elevadas se comparado aos sistemas heterogêneos (LYU; ZHANG; HU, 2015). O mesmo comportamento é observado quando se trabalha com a reação de Fenton clássica. Panda, Sahoo e Mohapatra (2011), fazendo uso de 20 mg de catalisador para 10 mL de meio reacional com concentrações de alaranjado de metila de 0,6 mg.L⁻¹, alcançaram descolorações superiores a 98% em sistema homogêneo. Quando o teor mássico de ferro presente nos catalisadores era menor, as taxas de degradação diminuíam gradativamente. Os autores rerportaram ainda, que a medida que a quantidade de ferro impregnada nas amostras de catalisadores era diminuída, a degradação por adsorção aumentava já que o aumento da área de superficie livre de metal implica em maior taxa de adsorção do corante sobre o suporte.

Em um outro trabalho, Lam e Hu (2013) avaliaram a eficiência de um catalisador bimetálico e observaram que a energia de ativação do sistema reacional utilizando catalisadores bimetálicos foi menor do que utilizando catalisador monometálico. Portanto, foi concluído que esta associação entre catalisador bimetálico e processo heterogêneo apresenta-se como uma alternativa bastante promissora na preparação de catalisadores (LAM; HU, 2013).

Zhang e colaboradores (2014) analisaram o desempenho de um catalisador heterogêneo na degradação de bisfenol-A por peróxido de hidrogênio ativado com micropartículas contendo CuFeO₂ através de reação Fenton cuprosa. Como um composto de óxido de Cu e Fe, as micropartículas CuFeO₂ mostraram elevada capacidade catalítica para a ativação de H₂O₂ em relação às micropartículas de Cu₂O e nanopartículas de Fe₃O₄. A ativação catalítica de H₂O₂ produziu radicais hidroxila responsáveis pela rápida degradação e mineralização de bisfenol-A (BPA). O catalisador apresentou-se de fácil reciclagem e boa estabilidade por experimentos de degradação sucessivas (ZHANG *et al.*, 2014).

No artigo publicado por Pradhan e Parida (2012) foi relatada a rápida degradação de compostos fenólicos por processo foto Fenton com Cu/Al₂O₃-MCM-41 sob irradiação de luz visível analisando-se o tamanho da partícula, a estabilização e a redutibilidade do cobre e a atividade do material na luz visível. O pequeno tamanho da partícula foi considerado ideal, a fácil redutibilidade de metal de cobre foi confirmada e a estabilização de Cu²⁺ em suporte de Al₂O₃-MCM-41 também foi confirmada. Os autores relataram um forte vínculo de Cu²⁺ com o suporte devido à facilidade de dispersão de partículas de cobre sobre a superfície do Al₂O₃-MCM-41. A dispersão é facilitada pelas propriedades texturais específicas da sílica mesoporosa e isso contribui

para o aumento da atividade catalítica. Os compostos fenólicos (de 100 mg.L⁻¹) no espaço de 45 min a pH 4 foram degradados sob luz solar. A percentagem de degradação diminui gradualmente à medida que o pH aumenta de 4 para 11. A conclusão do trabalho foi de que este material tem um grande potencial para ser utilizado como catalisador de processos foto-Fenton semelhantes para a degradação de compostos fenólicos usando irradiação solar (PRADHAN; PARIDA, 2012).

Panda, Sahoo e Mohapatra (2011), reportaram que o pH da degradação do corante alaranjado de metila deve necessariamente ser baixo. Isto foi associado ao fato que, com elevados valores de pH, o H_2O_2 se decompõe no meio em água e O_2 , ou seja, perde o seu poder oxidante. Além disso, a superfície do catalisador torna-se negativamente carregada em valores elevados de pH, tornando baixas as taxas de adsorção molecular do alaranjado de metila. Consequentemente, a taxa em que a reação ocorre seria reduzida.

Há ainda a análise, realizada por Rodríguez e colaboradores (2010), sobre a degradação do alaranjado de metila em processos Fenton suportado em diversos tipos de suporte como nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, carvão ativado, materiais tipo hidrotalcita, sílica mesoporosa (MCM-41), sílica, sepiolita e zeólita. Nove catalisadores heterogêneos de ferro em diferentes suportes foram preparados e testados com uma molécula modelo (corante alaranjado de metila) e um verdadeiro efluente têxtil. A hidrotalcita e o carvão ativado mostraram maior atividade de redução da cor e a redução da toxicidade foi conseguida principalmente por adsorção. O catalisador suportado em sepiolita-Fe, um mineral do grupo dos filosilicatos, mais conhecido como "espuma do Mar", mostrou ser uma alternativa viável como catalisador heterogêneo na redução de carga orgânica total tóxica. A lixiviação de ferro foi observada, principalmente, em materiais de carbono.

Xia e colaboradores (2011b) também investigaram a atividade de um catalisador bimetálico de óxidos de ferro e de cobre suportados na alumina contendo a MCM-41. O material foi sintetizado pelo método de co-precipitação e testado na reação de Fenton heterogênea para a oxidação de uma solução contendo fenol. Os autores reportaram a importância de quantificar a adsorção antes da adição do peróxido de hidrogênio ao meio reacional e consequente início da reação de Fenton. Determinou-se que o tempo de equilíbrio para o processo de adsorção do fenol sobre a superfície do suporte em estudo foi de aproximadamente 30 minutos. Em um pH = 4,0, a 60 °C e na presença de 49mmol L⁻¹ de H₂O₂ foi atingida uma remoção de 47% de TOC. Para valores de pH = 5,0 ou 7,0 as porcentagens de remoção de TOC foram reduzidas a 36% e 10%, respectivamente.

A lixiviação do metal é uma grande preocupação quando se aplica catalisadores metálicos heterogêneos para tratamento de águas residuais de remediação. A Figura 3 ilustra a lixiviação de cobre em Cu/MCM-41 em relação ao tempo de reação. As concentrações de cobre lixiviado, apresentadas na Figura 3, são muito abaixo da descarga padrão sugerida pela Agência de proteção ambiental, segundo os autores Lam, Yip e Hu (2007).



Figura 3. Lixiviação do cobre em função do tempo de reação com diferentes porcentagens em massa de cobre suportado (LAM; YIP; HU, 2007).

Para todos os quatro catalisadores, a porcentagem de cobre lixiviado é muito pequena, cerca de 1%, apenas. As concentrações de cobre lixiviados apresentam relação direta com as diferentes cargas de cobre, o que resultou na lixiviação de 0,08 mg.L⁻¹ a 0,82% em peso, 0,22 mg.L⁻¹ a 1,79% em peso, de 0,3 mg.L⁻¹ a 2,51% em peso e 0,5 mg.L⁻¹ a 3,27% em peso. Estas concentrações de cobre lixiviados estão muito abaixo da descarga padrão permitida pelos órgãos de fiscalização ambiental (aproximadamente, 1 mg.L⁻¹). Assim, é possível afirmar que a fixação de cobre sobre a superfície do catalisador foi suficiente uma vez que a deposição de cobre foi mantida praticamente estável durante todo o processo de degradação. Além disso, o catalisador

sintetizado apresentou elevada durabilidade com uma estável eficiência de remoção de matéria orgânica após quatro ciclos consecutivos.

2.2. Corantes

Corantes orgânicos sintéticos e naturais constituem uma importante classe de compostos químicos. Na indústria, principalmente os sintéticos, são largamente utilizados nos mais variados setores, tais como, têxtil, impressão, farmacêutica, cosmética, etc (SHEN et al., 2008). Uma das características fundamentais dos corantes, sobretudo os sintéticos, é a estabilidade de suas moléculas. Essa propriedade é importante para a permanência das cores nos tecidos e tem relação com a sua estrutura complexa e origem sintética. No entanto, os resíduos gerados pelas indústrias têxteis contêm corantes que não se fixaram por completo na fibra têxtil durante o processo de tingimento, os quais dificultam, enormemente, o processo de tratamento de tal efluente por possuírem origem sintética e estruturas aromáticas complexas (ANTONELLI et al., 2004). Essa classe de compostos orgânicos pode ser classificada de acordo com sua estrutura química em seis diferentes classes: azo, antraquinonas, sulfurosos, índigoides, trifenilmetanos e triftalocianinas (ALHASSANI; RAUF; ASHRAF, 2006), sendo em torno de 70% de todos os corantes reativos do tipo azo. O corante alaranjado de metila utilizado neste trabalho é um corante do tipo azo. O despejo de efluentes contendo corantes nos ambientes aquáticos é uma considerável fonte de poluição estética e de eutrofização, podendo originar subprodutos perigosos através de reações de oxidação, hidrólise, ou outras reações químicas ocorridas na fase aquosa. Deve ser notado também que corantes apresentam efeitos tóxicos e reduzem a penetração de luz nas águas contaminadas (SHEN et al., 2008).

Os azocorantes constituem a classe mais importante das substâncias que promovem cor. São compostos facilmente sintetizados, pois é possível o acoplamento de quase todas as aminas aromáticas diazotizadas a qualquer sistema nucleofílico insaturado para a produção de um composto azo colorido. Além disso, adicionando-se sistemas cíclicos maiores ou diferentes grupos doadores de elétrons, pode-se obter uma larga faixa espectral, com diversas propriedades físicas e químicas desejáveis. Os azocorantes podem possuir um ou mais grupamentos azo (-N=N-) e citam-se como exemplos: o cromotrope 2R (Figura 4) e o alaranjado de metila (Figura 5) (PAIVA *et al.*, 2005).



Figura 4. Estrutura do Cromotrope 2R (PAIVA et al., 2005).



Figura 5. Estrutura do Alaranjado de Metila (PAIVA et al., 2005).

A degradação consiste no parâmetro mais utilizado para o monitoramento do processo de decomposição de corantes industriais (GUO *et al.*, 2001). Porém, ela está associada apenas à ruptura do grupo azo (-N=N-), ou seja, a completa descoloração do corante não garante o seu descarte aceitável em afluentes aquáticos.

A oxidação dos azocorantes acontece pela adição de um radical hidroxila ao átomo de carbono que suporta a ligação –N=N– (LACHHEB *et al*, 2002). Isso ocorre porque, geralmente, os corantes são moléculas complexas que variavelmente apresentam anéis aromáticos e diferentes grupos inorgânicos (CHEN *et al.*, 2011). Em meio fotocatalítico, a quebra das ligações geram intermediários que podem apresentar maior toxicidade do que o seu corante de origem (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004). Na Figura 6 é apresentado um esquema do mecanismo da fotodegradação do corante azo alaranjado de metila.

Mais de 18 intermediários foram identificados incluindo anilina, N,Ndimetilanilina, hidroxianilinas, hidroxianálogos do corante alaranjado de metila, fenóis, quinona, ácido benzenosulfônico, análogos dimetilados do corante alaranjado de metila, e vários ácidos carboxílicos e alifáticos (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004).

Inicialmente, foi observada a formação da 4-hidroxi-N,N-dimetilanilina e ácido 4-hidroxibenzenosulfônico, demonstrando que a degradação do azocorante se inicia através da ruptura da ligação azo pelo ataque de radicais hidroxila. Houve formação de compostos intermediários com consequente formação do 1,4-dihidroxibenzeno que pode ser oxidado a hidroquinona na presença de oxigênio atmosférico. Foi evidenciada também a formação de benzeno. O substituinte -N(CH₃)₂, grupo não cromóforo, mas presente no alaranjado de metila, também é um importante local de ataque por radicais hidroxila (DEVI *et al.*, 2010). A completa degradação do alaranjado de metila foi confirmada por um pico no espectro de UV-vis correspondente à formação de CO₂ (DEVI *et al.*, 2010).



Figura 6. Mecanismo de degradação do corante alaranjado de metila (DEVI *et al.*, 2010).

2.3 Sílicas Mesoporosas: Peneiras moleculares

O termo "peneira molecular" foi criado por McBain em 1923 e se aplica aos sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo diâmetro cinético permite a entrada nos seus canais. Atualmente, o termo abrange uma variedade de sólidos porosos.

Desde os anos sessenta, zeólitas como a estilbita de Cronstedt (LUNA; SCHUCHARDT, 2001), começaram a ser empregadas como catalisadores para as mais variadas reações químicas. A ação desse catalisador funciona como uma pinça molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química necessária, a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade. Esses materiais concedem às moléculas maiores condições favoráveis para entrar na rede porosa e apresentam grande potencial em aplicações como catalisadores em diversas reações químicas (VERHOEF *et al.*, 2001). Em geral, essas moléculas são sintetizadas a partir de géis aquosos contendo elementos estruturais, um agente mineralizante e um agente direcionador de estrutura desejado (uma amina orgânica ou um sal de amônio quaternário). Esses géis são cristalizados em autoclave ou estufa a temperaturas entre 100 e 200 °C, por períodos de horas ou até semanas. Seguese, então, a etapa de calcinação para eliminação do agente direcionador de estrutura (DAVIS; KATZ; AHMAD, 1996).

2.3.1 Família M41S (MCM-41, MCM-48 e MCM-50)

Devido à necessidade de processamento de moléculas volumosas (superior a 0,75 nm) para melhorar o desempenho dos processos industriais, os cientistas da Mobil Oil Corporation, publicaram em 1992, a síntese de um novo material mesoestruturado chamado de MCM (Mobil Composition Matter of number n) (KRESGE *et al.*, 1992) ou também designada como família M41S (BECK *et al.*, 1992), os quais são caracterizados por possuir a estrutura de mesoporos: MCM-41 unidimensional hexagonal, MCM-48 tridimensional cúbico e MCM-50 lamelar constituído por camadas duplas de surfactante, conforme explicitado na Figura 7.



Figura 7. Ilustração da estrutura de MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (Grecco *et al.*, 2013).

Materiais do tipo M41S são sintetizados na presença de um agente tensioativo direcionador de estrutura em ácido aquoso em solução básica. Segundo Beck e colaboradores (1992), a MCM-41 pode ser sintetizada com diâmetro de poros entre 15 e 100Å, dependendo do tipo de surfactante utilizado em sua síntese (template). A variação do diâmetro deve-se ao mecanismo de formação do arranjo hexagonal de poros através de um agente direcionador de estrutura, íons surfactantes de cadeia variável. A combinação de surfactantes e sílica têm levado à produção de materiais mesoporosos

com poros uniformes e estrutura definida (ROTH; VARTULI, 2005). Como é reportado na literatura, aumentando-se a concentração de surfactante no meio reacional, pode-se levar a uma mudança no arranjo mesoporoso, ou seja, forma-se a estrutura cúbica MCM-48 e se for realizado o tratamento com ortossilicato de tetraetila ocorre a formação de estrutura lamelar MCM-50. Outras interessantes propriedades físicas dos materiais são a elevada área superficial, volume de poros em torno de 1,3 mL.g⁻¹ e alta estabilidade térmica, que possibilita diversas aplicações em catálise (GRÜN *et al.*, 1999). A MCM-50 não forma um composto mesoporoso, pois devido ao arranjo lamelar, a estrutura colapsa, após a calcinação (BEHRENS *et al.*, 1997).

O interesse pela família M41S, surgiu a partir de suas características texturais, que os tornam ideais para adsorção e aplicações catalíticas, devido ao seu elavado poder adsortivo (PRADHAN; PARIDA, 2012). Sabe-se que esses materiais podem ser utilizados como suporte para vários catalisadores, sobretudo metais, tais como ferro, cobalto, platina, cobre, etc. A MCM-41, a qual será objeto de estudo do presente trabalho, vem sendo utilizada em diversas reações que apresentam perspectiva de aplicação industrial, porém, todas estas aplicações são possíveis somente após a calcinação ou modificação desta peneira molecular, pois ela é composta de sílica, que é um material inerte cataliticamente (FABIANO, 2010).

Para poder identificar esse tipo de material com estrutura mesoporosa ordenada eles devem apresentar as seguintes propriedades fundamentais:

• A presença de pelo menos um pico de difração em baixo ângulo correspondente a distâncias interplanares da ordem de 2 nm;

• A presença de uma isoterma do tipo IV, que apresenta a nítida condensação capilar pela inflexão na isoterma (BASTON, 2007).

2.3.2 MCM-41: Características

Segundo Beck e colaboradores (1992), a MCM-41 pode ser sintetizada com diâmetro de poros de 2 a 10 nm, que podem ser controlados através da escolha do molde, da adição de compostos orgânicos auxiliares ou modificando-se os parâmetros de síntese (GRECCO *et al.*, 2013). A variação no diâmetro deve-se ao mecanismo de formação do arranjo pseudo-hexagonal de poros através de um agente direcionador de estrutura (Figura 8), denominados íons alquil – amônio (surfactante), de cadeia variável.



Figura 8. Esquema de organização da MCM - 41 (BASTON, 2007)

Peneiras moleculares mesoporosas, como Si-MCM-41 (Mobil Composition of Matter), são vistas com muito interesse por causa de suas propriedades texturais com mesoporos de diâmetros no intervalo de 2 - 4 nm, área superficial específica de 700-1000 m².g⁻¹ ou maiores, acidez intermediária (na forma Al-MCM-41) e capacidade de adsorção de hidrocarbonetos da ordem de 0,7 cm³.g⁻¹ (BASTON, 2007; BECK *et al.*, 1992).

Os surfactantes (direcionadores de estruturas) são moléculas que possuem uma cabeça hidrofílica e uma cadeia hidrofóbica e quando em solução aquosa, formam as micelas. Segundo Huo e colaboradores (1994), em um primeiro instante as micelas se organizam em formas esféricas e, à medida que se aumenta a concentração de surfactante no meio, as micelas se fundem formando bastonetes que darão origem aos canais dos materiais M41S. Beck e colaboradores (1992), baseados em seus resultados experimentais, propuseram dois mecanismos ideais para explicar a formação da MCM-41 (Figura 9):

a) Mecanismo LCT (*Liquid Crystal Templating*): neste mecanismo, primeiramente, é formado o molde hexagonal de cristal líquido, pela organização das micelas do surfactante. Após a adição do silicato, este se organiza em torno do molde de cristal líquido. Com a calcinação, o direcionador orgânico é eliminado, restando os cilindros vazios num arranjo hexagonal (Figura 9 – rota 1).

 b) Mecanismo Cooperativo: neste mecanismo são as espécies silicato que promovem a formação da fase de cristal líquido do surfactante e iniciam a formação da estrutura (Figura 9 – rota 2).



Figura 9. Mecanismos ideais propostos por Beck e colaboradores (1992 *apud* FABIANO, 2010) para a formação da MCM-41: (1) Mecanismo LCT e (2) Mecanismo Cooperativo.

O aumento da concentração de surfactante no meio reacional ocasiona uma transformação do arranjo mesoporoso, ou seja, muda-se de uma estrutura hexagonal (MCM- 41) para uma estrutura cúbica (MCM-48) ou lamelar (MCM-50).

O padrão de difração da MCM-41 apresenta reflexões na região de baixos e altos ângulos. Em muitos casos, observa-se apenas um pico de difração em 2 θ próximo a 2°, podendo sofrer variações de acordo com a forma de síntese e o tamanho da cadeia carbônica (GRECCO *et al.*, 2013).

Martins e Cardoso (2007) estudaram a influência do comprimento da cadeia carbônica do CTA[n] ($10 \le n \le 16$) na atividade catalítica da [CTA]Si-MCM-41. Eles descrevem que o aumento do grau de organização do sistema poroso dos materiais resulta em picos mais definidos na difratometria de raios X. A Figura 10a apresenta um esquema de uma MCM-41 com alta organização do sistema de poros e a Figura 10b apresenta o mesmo material, porém, com um baixo grau de organização, o que resulta em picos de difração de raios X mais alargados, conforme apresentado na Figura 11.



Figura 10. Periodicidade da fase mesoporosa de sílica da [CTA]Si-MCM-41 (a) material bem organizado (b) material com baixa organização (MARTINS; CARDOSO, 2007).



Figura 11. Padrão de difração de raios-X a partir de [C16TMA] -MCM-41 das amostras preparadas com diferentes proporções de amônia (x) e etanol/sílica (Y) (MARTINS *et al.*, 2007).

Em relação aos padrões de DRX para a MCM-41, ilustrado na Figura 11, é possível observar o pico principal de reflexão em 2θ próximo a 2,5° (100) característico da estrutura da MCM-41 em todas as amostras. Também foi verificado variações nos padrões de difração de raios X em relação às amostras preparadas com diferentes proporções de amônia (y), etanol /sílica (x). Para uma razão fixa de amônia em relação à de sílica, como a razão de etanol aumenta, percebe-se um aumento na largura do pico (100) de reflexão nos padrões de raios X. O mesmo comportamento pode ser observado quando a quantidade de amônia é aumentada e mantida a proporção de etanol/sílica fixa.

O comportamento observado na Figura 11 sugere que no sistema água/álcool pode ser formado basicamente dois tipos de MCM-41 classificados de acordo com a ordenação dos poros, que são caracterizados pelos seus padrões de difração de raios X (MARTINS; CARDOSO, 2007). O grau de ordenação do material pode ser associado à largura desse pico uma vez que à medida que o grau de ordenação diminui, mais largo será o pico. Ou seja, materiais com elevado grau de organização exibem um pico estreito em 2θ próximo a 2,5° e materiais com baixa organização exibem um pico mais largo, também próximo a 2,5° (MARTINS; CARDOSO, 2007). Nesse caso, é verificado ainda que a largura do 2° e 3° picos característicos (picos em 110 e 200) aumenta até que seja difícil discernir a sua presença (SELVAM *et al.*, 2001).

Em sínteses homogêneas, Grün e colaboradores (1999) observaram vários picos em ângulos baixos, que são típicos da estrutura de materiais MCM-41, de acordo com a Figura 12, na qual o pico característico da estrutura está próximo a 2,5° em 20. Eles sugerem formação de arranjo com baixa organização dos mesoporos no material quando há deslocamento do pico característico para valores entre 2° a 7° em 20 (GRÜN *et al.*, 1999). Diferentemente das zeólitas, estas reflexões são provenientes do ordenamento dos mesoporos, que resulta em uma organização de longo alcance nestes materiais amorfos (GRECCO *et al.*, 2013). Pode haver ainda a presença de uma banda característica em 20 próximo a 23° referente à sílica amorfa, exemplificado na Figura 13 (XIA *et al.*, 2011a).



Figura 12. Padrão de difração de raios x em ângulos baixos para MCM-41 (GRÜN *et al.*, 1999).



Figura 13. Padrão de difração de raios x em ângulos altos para MCM-41 em diferentes amostras impregnadas com metal (XIA *et al.*, 2011a).

Ao fazer análise das propriedades dos materiais, Grün e colaboradores (1999), observaram que uma de suas amostras apresentava área superficial igual a 980 m².g⁻¹, ao estudarem duas novas vias de síntese para a preparação de materiais mesoporosos do tipo MCM-41. A redução da área superficial foi veirificada em função do aumento da cadeia carbônica do template utilizado. Ambos os métodos utilizam tetra-n-alcoxisilanos, tais como tetraetoxissilano (TEOS) ou tetra-n-propoxisilano (TPS) como uma fonte de sílica que são adicionados a uma solução aquosa de um agente tensioativo catiônico na presença de amoníaco como catalisador. Neste estudo, brometo de nalquiltrimetilamônio e cloretos de n-alquilpiridina foram utilizados como moldes. A adição de um álcool (por exemplo, etanol ou isopropanol) como solvente foi feita com a intenção de controlar a morfologia da estrutura durante a síntese de partículas esféricas de MCM-41. As principais vantagens destes métodos são tempos de reação curtos, excelente reprodutibilidade e fácil preparação de grandes lotes. Nas análises por difratometria de raios X, observou-se picos característicos à baixo ângulo. Também foi diagnosticada alteração da estrurura após tratamento a temperaturas e pH elevados durante um período de 10 dias. Os autores sugerem a formação de um outro sistema de poros bem como a desintegração da estrutura porosa (GRÜN et al., 1999). A diferença em relação ao tamanho de poros foi associada ao tipo de procedimento utilizado, se síntese homogênea ou heterogênea.

Ainda em relação aos trabalhos de Grün e colaboradores (1999), encontramos vários difratogramas obtidos por diferentes tipos de síntese, uma vez que, segundo o

autor, o tamanho e o volume dos poros são controlados pela cadeia carbônica do template utilizado na síntese. Em seus trabalhos, os picos de difração que caracterizam a estrutura MCM-41, quando utilizado CTABr, foram encontrados, a baixo ângulos, em 2θ próximo à 2,5° e 5°, o que é típico desse material.

O tamanho dos poros de um determinado material reflete no comportamento característico das isotermas de adsorção, as quais são representadas pela quantidade de gás adsorvido (V_{ads}) no equilíbrio em função da pressão parcial (P/P₀), para uma temperatura constante. A maioria das isotermas de adsorção pode ser agrupada em seis tipos característicos segundo a IUPAC (1972 *apud* TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001). Em relação aos mesoporos dos materiais MCM-41, estes são uniformes, o que resulta em uma distribuição estreita de diâmetro de poros. Materiais como esse apresentam isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do tipo IV (Figura 14) de acordo com a classificação da IUPAC que são mais frequentemente encontradas em catalisadores heterogêneos, representando adsorção em multicamadas e condensação capilar em materiais mesoporosos (SCHMAL, 2011).



Figura 14. Isoterma de adsorção do tipo IV segundo a classificação da IUPAC (1972 *apud* TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001).

2.4 Influênica da impregnação metálica na estrutura mesoporosa MCM-41

Devido ao uso crescente de estruturas mesoporosas como suportes para catálise heterogênea, vários autores tem relatado a influência da impregnação de óxido de cobre
na estrutura mesoporosa da MCM-41. Wang, Zhao e Zhao (2015), trabalharam com nanopartículas mesoporosas bimetálicas incorporadas com ferro-cobre, ao fazer análise de fisissorção de nitrogênio, obtiveram isotermas de adsorção-dessorção representativas do tipo IV.

Lam, Hu e Yip (2007), utilizando um total de quatro amostras de MCM-41 impregnadas com diferentes cargas de cobre, mostraram que as áreas de superfície específica analisadas por BET são ligeiramente menores do que a da MCM-41 pura. Segundo os autores, tal comportamento sugere que o cobre foi depositado na superfície externa e nas paredes dos poros de MCM-41 como uma camada fina sem alterar sua estrutura.

Pradhan e colaboradores (2013), em seu trabalho com catalisadores de Cu/Al₂O₃–MCM-41, observaram que a incorporação de cobre sobre a superfície de Al₂O₃-MCM-41, leva a uma diminuição da área da superfície de 5Cu/Al₂O₃-MCM-41 e 25Cu/Al₂O₃-MCM-41. Segundos os autores, o Cu (II) aloja-se nos poros do suporte resultando no bloqueio parcial da porosidade, o que acarreta diminuição na área superficial.

Xia e colaboradores (2011a) também relataram a presença de isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV, correspondente a sua estrutura mesoporosa hexagonal uniforme, em todas as amostras impregnadas com óxido de cobre. Com o aumento da quantidade de metal impregnado, a área superficial das amostras diminuiu de 1545,60 para 1062,55 m².g⁻¹, conforme os dados da Tabela 1. Uma tendência inversa foi observada para o volume de poro e diâmetro de poro.

poros (V_p) e tamanio de poros (D_p) .			
AMOSTRAS	$S_{BET} [m^2.g^{-1}]$	V _P [cm ³ .g]	D _p [nm]
M1	1545,60	0,83	2,63
M2	1402,53	0,86	2,67
M3	1165,52	1,11	3,91
M4	1062,55	0,93	3,95
			$(\mathbf{X}^{T}\mathbf{A} + 1 - 0 + 1)$

Tabela 1. Propriedades estruturais das amostras: Área específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e tamanho de poros (D_p).

(XIA *et al.*, 2011a)

Há ainda relatos de catalisadores MCM-41 bimetálicos suportados em alumina (γ -Fe₂O₃-Cu/Al-MCM-41). Segundo Ling e colaboradores (2014), ao incorporar íons de cobre, observou-se diminuição da área de superfície por análise BET. Amostras com maior quantidade de cobre (MSCM) apresentam área de superfície menor do que a amostra com menor quantidade de metal (MSM). Comportamento inverso foi observado

com a adição de alumínio, onde houve aumento da área superficial. Também foi observado que a amostra com maior teor de metal apresenta isotermas tipo IV com uma inflexão menos acentuada em comparação com outras amostras dopadas com menor quantidade de óxido. Isso indica que tal amostra tem menor capacidade de adsorção e é menos estruturalmente ordenada (LING *et al.*, 2014). Tal fato pode ser observado na Figura 15.



Figura 15. Isotermas de adsorção de nitrogênio para as amostras MSM, MSCM, MSACM E MS2CM (LING *et al.*, 2014).

Ling e colaboradores (2014) também relataram após análise de difratogramas em ângulos baixos que a adição de uma pequena quantidade de sais de Cu e Al não alteram a estrutura mesoporosa dos catalisadores após impregnação (as proporções em peso teórico de Cu e Al foram de 3,2% em peso e 1,4% em peso de SiO₂, respectivamente). Os difratogramas do trabalho de Ling e colaboradores (2014) mostram o pico característico da estrutura da MCM-41 em 2 θ próximo a 2,75° bem como o alargamento do pico para diferentes teores de sais impregnados como pode ser observado na Figura 16.

Em relação à estrutura da MCM-41, Lyu, Zhang e Hu (2015) concluíram que na gama de baixo ângulo, todas as amostras impregnadas com óxido de cobre exibiram o pico de difração em 2θ próximo à 3, que é característico da estrutura sílica-mesoporosa pura, indicando que a estrutura não entrou em colapso após a introdução do metal.

Nos trabalhos de Xia e colaboradores (2011a), em análises a altos ângulos, foi observado uma banda em 2θ próximo a 23º referente à sílica amorfa em todas as amostras impregnadas com metal, o que também corrobora que não houve alteração estrutural da ordenação mesoporosa.



Figura 16. Padrão de difração de raios x em ângulos baixos para as amostras MSM, MSCM, MSACM E MS2CM (LING *et al.*, 2014).Lam, Yip e Hu (2007) concluíram que só foram encontrados picos característicos de óxido de cobre (II) nas amostras com quantidade maior ou igual a 6% em massa de metal impregnado. Os picos característicos do óxido cuproso (Cu₂O) são observados com fortes intensidades de 36,42°, 42,30° e 61,34° quando a carga de cobre é de cerca de 6% em massa. Lyu, Zhang e Hu (2015) também relataram que os picos característicos de óxido de cobre (II) não foram identificados na estrutura quando analisaram seus catalisadores em ângulos elevados. Segundo as autoras, o óxido de cobre ficou espalhado de forma homogêna na superfície, ou ainda, defendem a hipótese de que pequenas quantidades não formam cristais na estrutura (LYU; ZHANG; HU, 2015). Angi e colaboradores (2014) apresentaram padrões de difratogramas de óxido de cobre, conforme apresentado na Figura 17.



Figura 17. (a) Difratograma padrão para o CuO; (b) Difratograma padrão para o Cu₂O (ANGI *et al.*, 2014).

Em relação à redução a temperatura programada (RTP-H₂) o óxido de cobre comumente apresenta um único pico de consumo de hidrogênio entre 220 e 330 °C, com máximo em torno de 280 °C, segundo Sárkány e colaboradores (1992).

Hoang e colaboradores (2011) investigaram a redutibilidade de cobre suportado em diferentes quantidades em Al₂O₃, Zéolita Y e SAPO-5. Segundo os autores os picos de consumo a diferentes temperaturas sugerem espécies de cobre presentes no suporte em diferentes proporções e também que o consumo de hidrogênio durante a redução está associado ao estado de oxidação do cobre. Para amostras contendo uma porcentagem menor que 6,42% em massa de óxido, a redução ocorre em uma só etapa, segundo a Equação 13.

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O \tag{13}$$

Para amostras com maior quantidade de metal impregnado, a redução se dá em duas etapas, sendo cada etapa de redução associada a um pico de consumo de hidrogênio nos perfis de redução à temperatura programada, conforme as equações 14 e 15. A presença de dois picos na Zéolita Y sugere a formação de óxidos de tamanhos diferentes na superfície do suporte. Os autores reportaram ainda que a quantidade de hidrogênio consumido está associada a quantidade de metal impregnado, sendo que estes apresentam relação de proporcionalidade direta (HOANG *et al.*, 2011).

$$2\mathrm{CuO} + \mathrm{H}_2 \to \mathrm{Cu}_2\mathrm{O} + \mathrm{H}_2 \tag{14}$$

$$Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu + H_2O \tag{15}$$

Urquieta-González e colaboradores (2002), em seu trabalho com catalisadores microporosos Fe/ZSM-5 e Cu/ZSM-5, observaram nos perfis de RTP-H₂ dos catalisadores contendo cobre um pico de redução ao redor de 200°C que pode estar associado à redução de íons Cu²⁺ a Cu⁺ provenientes de espécies isoladas. Este pico poderia ainda expressar o consumo total de H₂ correspondente à redução de Cu²⁺ a Cu⁰ de espécies de CuO (BULÁNEK *et al.*, 2001; URQUIETA-GONZÁLEZ *et al.*, 2002). Em relação aos picos apresentados à altas temperaturas (maiores que 350 °C), eles correspondem à redução de Cu⁺¹ a Cu⁰.

Sabe-se que os fatores principais que afetam a temperatura de redução são o tamanho de partícula e as interacções entre o óxido de metal e o material de suporte (DESHMANE *et al.*, 2015). Sierra-Pereira (2012) obteve um perfil de RTP-H₂ de catalisador com óxido de cobre e o mesmo apresentou um único pico de consumo de

hidrogênio entre 220 e 330 °C, com um máximo em torno de 280 °C. Tal pico foi atribuído a redução da espécie presente no catalisador (CuO + $H_2 \rightarrow Cu^0 + H_2O$). Tal autora, analisando catalisadores suportados com óxidos mássicos, constatou que ao se comparar o consumo de hidrogênio das amostras contendo óxidos, há um maior consumo de hidrogênio para a redução da fase oxida quando o teor de metal impregnado aumenta. A autora também observou essa característica em seus catalisadores suportados com óxido de ferro. Em relação aos padrões de redução de óxidos metálicos, houve um deslocamento do pico a medida que maiores quantidades de óxido foram impregnadas, sugerindo uma maior concentração desse metal interagindo com o suporte.

Dimonte e colaboradores (1998), trabalhando com catalisadores suportados de cobre em alumina, também observaram um deslocamento para maiores temperaturas de redução devido ao aumento da quantidade de metal impregnado. Eles justificam tal comportamento pela diferença nos tamanhos das partículas e, consequentemente, pela diferente interação que o metal tem com cada suporte.

Para Maciel e Assaf (2010) as temperaturas de redução também podem estar relacionadas ao fato de que em catalisadores suportados, os picos em menores temperaturas estão associados à redução das espécies metálicas em partículas pequenas ligadas à superfície do suporte e aqueles em temperaturas maiores são correspondentes à redução do *bulk*, presentes em partículas maiores ligadas ao suporte.

Em relação às análises de espectroscopia de reflectância difusa, é possível observar a presença de óxido de cobre sobre a superfície do suporte nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis). Fournier e colaboradores (1989) observaram que, com o aumento do tamanho do *cluster* do metal em catalisadores suportados, ocorria o alargamento e deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda. Tal fato, está de acordo com o reportado na literatura pois sabe-se que há uma banda de absorção larga a cerca de 260 nm em amostras com metal contendo MCM-41 (LING *et al.*, 2014).

Nos espectros de UV-VIS-DRS de alguns catalisadores Cu/ZSM-5 (Figura 18) é possível observar a presença de bandas a 212, 256 e um mais amplo e de baixa intensidade na faixa entre 600-850 nm (URQUIETA-GONZÁLEZ *et al.*, 2002). Segundo Itho e colaboradores (1994), a banda a 212 nm, que está presente no espectro de todas as amostras, está correlacionada somente com a estrutura da zeólita. Já a banda

a 256 nm, tem sido atribuída a espécies Cu^{+2} que interagem com o oxigênio e aqueles entre 600 a 850 nm associados à íons Cu^{2+} em coordenação hexagonal.



Figura 18: Espectros de absorbância nas regiões UV-Vis para os catalisadores Cu/ZSM-5 (URQUIETA-GONZÁLEZ *et al.*, 2002).

3. Materiais e métodos

3.1 Reagentes, materiais e equipamentos

3.1.1 Reagentes

Os reagentes foram utilizados sem prévia purificação: H_2SO_4 (Quimex), alaranjado de metila (Vetec), Fonte de silício: TEOS – ortossilicato de tetraetila (Sigma Aldrich); Surfactante: CTABr – brometo de cetiltrimetilamônio (CRQ - Cromato Produtos Químicos); Fonte de hidroxila: NH₄OH – hidróxido de amônio (25%, Alphatec); Fonte de Cobre: Cu(NO₃)₂.3H₂O - Nitrato de Cobre (II) tri-hidratado (Vetec), H₂O₂ (Sigma Aldrich) – 30% m/v, etanol (Alphatec), NaOH (Alphatec).

3.1.2 Materiais e equipamentos

As medidas da temperatura do meio reacional foram realizadas com um termômetro digital portátil Alutal, modelo IS-2000 P.

O controle da temperatura do fluido de troca térmica passado pela camisa do reator foi realizado com um banho termostatizado SOLAB Científica, modelo SL 152/10.

A separação do catalisador da solução para análise foi feita por centrifugação em centrífuga Edutec, modelo EEQ – 9004/A.

As análises espectrofotométricas foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro Micronal, modelo AJX-1600.

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese dos catalisadores: MCM-41

A síntese dos catalisadores seguiu a metodologia para sistema homogêneo proposta por Grün e colaboradores (1999). Entretanto, fez-se uma pequena modificação na metodologia citada uma vez que o etanol não foi adicionado no preparo do suporte. Foi feita a síntese de acordo com a seguinte composição molar:

1 TEOS : 0,3 CTABr : 11 NH₄OH : 144 H₂O.

A síntese consistiu das seguintes etapas: dissolveu-se, sob agitação e à 40 °C, 3,5 g de CTABr em 20,9 g de NH₄OH e 68,9 g de água destilada até a formação de uma solução límpida; após o resfriamento da solução até a temperatura ambiente, adicionouse 6,7 g de TEOS; manteve-se a mistura reacional sob agitação por duas horas obtendose, então, um precipitado branco, o qual foi lavado com água destilada e etanol, filtrado e seco. Em seguida, o sólido úmido foi mantido em estufa a 60 °C por 24 h.

Após esse procedimento, o material segue para a calcinação para remover o material orgânico (surfactante) que provavelmente possa estar ocluído nos poros. O catalisador foi calcinado sob fluxo de ar sintético (100 mLmin⁻¹), a 550 °C por 5 h a uma taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹. Pois, segundo diversos autores (KRUK; JARONIEC; SAYARI, 1999; HOLMES *et al.*, 1998), na temperatura de 540 °C ocorre a remoção do surfactante. Obteve-se, então, a [Si]MCM-41 pura.

3.2.2 Impregnação do suporte: adição da fase ativa

O método de impregnação incipiente consiste na dispersão dos sais no suporte, adicionando ao mesmo um volume de solução igual ao seu volume de retenção, contendo a quantidade de sal desejada. O volume de retenção é o volume máximo de água que um determinado suporte pode absorver por unidade de massa (ARAÚJO *et al.*, 2007).

A impregnação dos catalisadores foi, então, feita à seco (via impregnação incipiente), cujas massas necessárias de nitrato de cobre (II) hidratado (Cu(NO₃)₂.3H₂O) para obtenção dos catalisadores com razões molares: SiO₂/CuO = 5, 10, 20, 50 e 100 foram dissolvidas em quantidades mínimas de água destilada para dissolução do sal. A quantidade de óxido foi calculada a partir da determinação da porcentagem de sílica na fonte de sílica, da quantidade correspondente em mol para o cobre bem como a massa molar de cobre no óxido. Feito isso, calculou-se a quantidade de óxido a ser adicionada para cada proporção sílica/cobre. Em seguida, foi feito o teste da capacidade de absorção de água pelos suportes para diluição da massa de óxido para impregnação. Após a pesagem das massas correspondentes, a massa de óxido foi diluída em água e adicionada à massa de suporte pesada.

Seguiu-se a etapa de secagem em estufa por um período de 24 h e posterior calcinação na mufla sob condições determinadas: rampa de aquecimento a 1 °C min⁻¹ durante 9 h partindo de uma temperatura inicial de 30 até 550 °C por um período de 5 h. Os dados das massas dos reagentes utilizados: Cu(NO₃)₂.3H₂O e [Si]MCM-41 encontram-se dispostos na Tabela 2.

[S1]MCM-41.			
Massa de [Si]MCM-41 (g)	Massa de Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (g)	Razão molar SiO ₂ /CuO	Teor mássico de cobre sobre o suporte (%)
0,800	0,6336	5	44,64
0,800	0,3168	10	28,65
0,800	0,1584	20	16,75
0,800	0,0634	50	7,44
0,800	0,0317	100	3,86

Tabela 2. Dados das massas dos reagentes utilizados na impregnação à seco, razões molares (SiO₂/CuO) nos catalisadores obtidos e teor mássico de metal sobre o suporte

3.3 Caracterização dos catalisadores

3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

A técnica permite identificar a estrutura cristalina presente através de efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda, os chamados raios X. A amostra, na forma de pó, é submetida a um feixe monocromático de raios X, os quais interagem com os elétrons da rede cristalina, provocando várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas, como apresentado na Figura 19 (ANDRADE, 2007).



Figura 19: Feixe de Raios X incidindo sobre a amostra e sendo refratados (ANDRADE, 2007).

As condições para que ocorra a interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal são descritas pela Lei de Bragg, dada pela Equação 16 (ANDRADE, 2007).

$$n\lambda = 2*d*sen\theta \tag{16}$$

Em que n é a ordem de reflexão (número inteiro), λ é o comprimento de raios X, d é a distância entre os planos e θ é o ângulo entre os raios X incidente e o plano de rede (ANDRADE, 2007).

A estimativa do tamanho dos cristais em uma amostra pode ser feita pela Equação de Scherrer (Equação 17):

$$D_{hkl} = \frac{(k*\lambda)}{\beta*\cos(\theta)}$$
(17)

Sendo D o diâmetro médio das partículas, k é uma constante que depende da geometria das partículas (para esferas k = 0,94), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada na análise, θ é o ângulo de difração e β é a largura à meia altura do pico de difração, medida em radianos (SCHMAL, 2011).

As análises de difratometria de raios X (DRX) dos catalisadores foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del-Rei, campus Alto Paraopeba, utilizando um difratômetro da marca Rigaku®, modelo MiniFlex 600, com tubo de Cu e filtro de Ni operado com radiação CuK α ($\lambda = 1,5405$ nm). A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2° min⁻¹, e o ângulo 20 foi percorrido de 1,5° a 10° e de 10° a 80° para as análises a baixo e a alto ângulo, respectivamente. A identificação das fases foi feita por comparação com os dados do padrão JCPDS 48-1548.

3.3.2. Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂)

A redução à temperatura programada (RTP) consiste em se monitorar o consumo de hidrogênio de uma corrente gasosa contendo um gás redutor (H_2) e um diluente (Ar) que escoa pelo catalisador sólido enquanto há aumento da temperatura. Esse processo pode ser aplicado sobre catalisadores com um ou mais óxidos redutíveis presentes.

O perfil de RTP consiste de um pico ou uma série de picos, onde cada pico representa um processo de redução do composto presente no sólido. Ele é obtido registrando-se a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema. Com o resultado desta técnica, é possível avaliar espécies redutíveis presentes na amostra, temperaturas de reduções e interações entre o metal e o suporte (BESSELMANN *et al.*, 2001).

As análises de redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂) foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del-Rei, campus Alto Paraopeba, utilizando o equipamento da Termolab® com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) contendo um detector de condutividade térmica, conectado a um computador para coleta de dados. Nestas análises, 30 mg das amostras foram inseridas em um reator tubular de quartzo em forma de "U", sob fluxo de 30 mL. min⁻¹ de mistura contendo 2% de H₂/Ar, com aquecimento de 10 °C. min⁻¹ da temperatura ambiente até 1000 °C.

3.2.3. Espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A técnica de caracterização ótica de absorção da radiação na região do ultravioleta (190–380 nm) e do visível (380–800 nm) é amplamente usada para caracterizar os catalisadores, em que a absorção de luz está diretamente relacionada com mudança no estado energético dos elétrons de valência que são promovidos de seu estado fundamental a estados de energia elevada. Uma vez que a absorção da radiação resulta da excitação dos elétrons participantes da ligação química, os comprimentos de onda λ dos picos de absorção podem ser relacionados com os tipos de ligações das espécies em estudo. Além disso, as transições relacionadas com os centros metálicos que envolvem metais da primeira e segunda série de transição (possuem elétrons em orbitais *d* parcialmente ocupados) ocorrem na faixa do visível e são denominadas transições *d*–*d*. Estes metais fazem parte da composição de diversos catalisadores e, portanto, o conhecimento dos estados de oxidação e da geometria de coordenação é de extrema importância no entendimento das propriedades e desempenho de um catalisador (SCHMAL, 2011).

As análises de espectroscopia de reflectância difusa nas regiões UV-Vis foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, no espectrofotômetro Shimadzu[®] UV-1700. A varredura foi realizada no intervalo de comprimento de onda: $\lambda = 250-850$ nm, faixa que inclui as regiões do ultravioleta e do visível (UV-Vis). Nestas análises, 10 mg de cada amostra foram misturadas com 500 mg de pastilhas de KBr

3.3.3. Fisissorçao de nitrogênio (N₂)

A técnica de fisissorção de gases sobre sólidos é usada na determinação das propriedades texturais de catalisadores, tais como área superficial e distribuição de tamanho de poros através de equações designadas como BET e BJH, respectivamente. A sigla BET tem origem em Brunaer, Emmett e Teller, os nomes dos pesquisadores que, em 1938, propuseram este método. A análise de BET é um dos modos mais antigos de caracterização e consiste na medida da fisiossorção de um gás inerte, como o N_2 , e pode ser feita por um único ponto ou por vários pontos da amostra. O método utiliza equações propostas por esses autores que consideram o número de moléculas que chegam à superfície e é dado pela teoria cinética dos gases (SCHMAL, 2011).

A área específica e as isotermas de fisissorção das amostras foram determinadas por meio da técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio líquido (N₂) a -196°C, utilizando o equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020, no Laboratório de Caracterização de Catalisadores da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico a prévio, à temperatura de 90 °C, por 4 h, sob fluxo de nitrogênio. Em seguida, a análise foi iniciada obtendo-se isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para diferentes pressões relativas de N₂ na temperatura de condensação do N₂, líquido (T = -196°C). A distribuição de tamanho de poros foi determinada pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda). O volume total de poros foi determinado para a pressão relativa próxima a $P/P_0 = 0.98$.

3.4 Testes catalíticos

A atividade catalítica dos materiais sintetizados foi avaliada na degradação do corante alaranjado de metila via reação tipo Fenton heterogênea (Fenton Cuprosa). Tal reação ocorre devido à degradação catalítica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pelos catalisadores à base de cobre com consequente formação dos radicais hidroxila (OH·) que são responsáveis pela mineralização dos compostos orgânicos presentes em solução. Os testes foram realizados no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del-Rei, campus Alto Paraopeba.

O reator utilizado nos experimentos é apresentado na Figura 20. O mesmo possui um volume útil de 150 mL. O reator possui paredes de vidro e é dotado de camisa, através da qual circula um fluido de aquecimento para manter a temperatura constante, a 25 °C, utilizando-se um banho termostatizado. A temperatura do meio reacional foi medida através de um orifício na tampa do reator com um termômetro digital portátil.

A metodologia utilizada para determinação do meio reacional foi a mesma adotada nos trabalhos de Panda, Sahoo e Mohapatra (2011) cujas descolorações alcançadas foram superiores a 98 %. Adotou-se então, um sistema reacional de 20 mg de catalisador para 10 mL de meio reacional com concentrações de alaranjado de metila de $0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ em três valores diferentes de pH iguais a 3, 5 e 7.



Figura 20. Desenho do reator de vidro utilizado nos experimentos com o corante alaranjado de metila.

Para a quantificação, adotou-se o procedimento experimental proposto por Pradhan e Parida (2012). Inicialmente objetivou-se avaliar a contribuição da adsorção do corante sobre os catalisadores no processo de degradação do alaranjado de metila. Para tanto, foram adicionados ao meio reacional, na ordem indicada, sob agitação constante:

- \blacktriangleright 5,625 mL de solução de alaranjado de metila 800 mg.L⁻¹;
- ▶ 3,125 mL de solução de ácido sulfúrico 4 mmol. L^{-1} ;
- 66,250 mL de água destilada;
- \succ 150 mg de catalisador.

Após a adição de todos os reagentes, iniciou-se a cronometragem do tempo e foi feita a coleta de uma primeira alíquota, de aproximadamente 3 mL, a qual foi submetida à centrifugação, a uma velocidade de 2000 rpm, por 30 segundos a fim de promover a decantação do catalisador. Em seguida, fez-se a leitura da absorbância da amostra (fase líquida) no espectrofotômetro no comprimento de onda cuja absorção é máxima (498 nm) para a solução à pH 3.

As demais alíquotas foram coletadas em intervalos subsequentes de 5 min e submetidas aos mesmos procedimentos realizados para a primeira. As coletas foram feitas até que os valores de absorbância mantivessem-se constantes. Sendo assim, determinou-se o tempo para que o equilíbrio de adsorção/dessorção fosse alcançado, que é o tempo necessário para que processos de adsorção e dessorção do corante na superfície do catalisador entrem em regime permanente (YANJUAN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2013).

Uma vez determinado o tempo de equilíbrio de, aproximadamente, 20 minutos, os testes catalíticos, via reação do Tipo Fenton heterogênea, foram realizados adicionando-se ao reator, sob agitação, os seguintes reagentes, na ordem indicada:

- \blacktriangleright 5,625 mL de solução de alaranjado de metila 800 mg.L⁻¹;
- > 3,125 mL de solução de ácido sulfúrico 4 mmol. L^{-1} ;
- ➤ 51,250 mL de água destilada;
- \succ 150 mg de catalisador.

Para as análises em pH 5, igual quantidade de água destilada foi adicionada ao meio reacional em substituição ao ácido. Já para as análises em pH 7, o dobro da quantidade de ácido foi adicionada de NaOH ao meio reacional para que se mantivesse a estequiometria. Também foi considerado um tempo de equilíbrio igual a 20 minutos.

Decorridos os 20 min, foi adicionado ao meio reacional 15 mL de peróxido de hidrogênio. A partir da adição do peróxido de hidrogênio, iniciou-se a cronometragem do tempo de reação e foi coletada, rapidamente, uma primeira amostra de 3 mL a qual foi submetida aos mesmos procedimentos descritos para o teste de adsorção, antes da leitura de sua absorbância. As demais alíquotas foram coletadas nos tempos de 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos de reação.

Foi realizada a varredura do espectro de absorbância do corante alaranjado de metila no intervalo de 430 a 600 nm para análise em meio ácido. Em seguida, considerando-se tal intervalo, determinou-se o ponto de absorbância máxima a partir dos valores de absorbância medido, a saber, 498 nm. Uma solução estoque de alaranjado de metila foi preparada com concentração previamente determinada, a partir da qual foram preparadas amostras com concentrações conhecidas. Utilizou-se uma solução de H_2SO_4 4 mmol.L⁻¹ para o ajuste do pH a 2,8-3 e realizou-se esse procedimento em duplicata. A partir da absorbância dessas soluções, foi possível determinar uma curva de calibração para o meio ácido.

Para as análises em pH 5 e 7, foram feitos os mesmos procedimentos, porém, com alguns ajustes. Realizou-se a varredura do espectro de absorbância do corante alaranjado de metila no intervalo de 450 a 480 nm e determinou-se o ponto de absorbância máxima como sendo de 465 nm. Para a determinação da curva de

calibração não foi adicionado ácido para ajuste ao pH 5 e foi adicionado NaOH para ajuste para o pH 7, e procedeu-se da mesma forma como descrito acima.

Através das curvas de calibração obtidas, foi possível mensurar a concentração final de corante presente na amostra a partir dos dados de absorbância e, dessa forma, pôde-se estabelecer a porcentagem de descoloração obtida. Os testes foram realizados em ordem crescente do valor de pH: 3, 5 e 7.

4. Resultados e discussão

4.1 Testes de caracterização dos catalisadores

4.1.1 Análise de fisissorção de nitrogênio

As isotermas de fisissorção de nitrogênio obtidas para a MCM-41 pura são apresentadas na Figura 21a. A amostra apresentou isotermas do tipo IV (característica de materiais mesoporosos), que está de acordo com a classificação dada pela IUPAC (Figura 14). Tal curva é característica específica de materiais com sistema de mesoporos uniformes e cilíndricos, ou constituído a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais com poros uniformes (SCHMAL, 2011).

Sendo assim, o resultado obtido está de acordo com o esperado, uma vez que isotermas do tipo IV são mais frequentemente encontradas em catalisadores heterogêneos, representando adsorção em multicamadas e condensação capilar em materiais mesoporosos (SCHMAL, 2011) caracterizada pela inflexão na isoterma (BASTON, 2007). A Tabela 3 apresenta as características texturais dos materiais sintetizados.

AMOSTRAS	S _{BET} [m ² .g ⁻¹]	V _{p adsorção BJH} [cm ³ .g ⁻¹]	D _{p adsorção} _{BJH} [nm]
[Si]MCM-41	782	0,111	4,60
[Si]MCM-41/Cu=100	590	0,102	4,54
[Si]MCM-41/Cu=50	586	0,108	4,51
[Si]MCM-41/Cu=20	572	0,104	4,58
[Si]MCM-41/Cu=10	529	0,192	2,63
[Si]MCM-41/Cu=5	523	0,113	4,23

Tabela 3. Propriedades estruturais das amostras: Área específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e tamanho de poros (D_p).

Em relação à amostra contendo MCM-41 pura, observou-se área superficial igual a 782 m².g⁻¹, como apresentado na Tabela 3, que está dentro do intervalo reportado na literatura, entre 700 a 1000 m².g⁻¹ ou maiores (BECK *et al.*, 1992). Tal fato, justifica-se, por variações quanto à preparação e tamanho da cadeia carbônica dos reagentes que são fatores importantes na determinação de características estruturais dos catalisadores (GRÜN, 1999). É possível também avaliar a influência da impregnação de cobre nas propriedades texturais dos catalisadores. Verifica-se pela Tabela 3 que a área superficial dos catalisadores é reduzida com o aumento da quantidade de óxido de cobre

devido, provavelmente, ao bloqueio parcial dos poros do suporte de sílica pelo óxido de cobre (PRADHAN *et al.*, 2013) o que acarreta diminuição na área superficial, isso também foi verificado para o volume e diâmetro de poros. Sendo assim, pode-se inferir que o cobre possa ter sido depositado na superfície externa e nas paredes dos poros de MCM-41 como uma camada fina sem alterar sua estrutura (LAM, YIP, HU, 2007).



Figura 21. Isotermas de fisissorção de nitrogênio: (a) MCM-41pura; (b) MCM-41(Si/Cu=100); (c) MCM-41(Si/Cu=50); (d) MCM-41(Si/Cu=20); (e) MCM-41(Si/Cu=10); (f) MCM-41 (Si/Cu=5).

Através da Figura 21, pode-se observar que após a incorporação de metal nos suportes a estrutura MCM-41 não sofreu alteração significativa em sua estrutura. Pela análise das isotermas de fisissorção de nitrogênio de todas as amostras, foi possível perceber que praticamente todas se comportam da mesma maneira como a MCM-41 pura, constituindo isotermas do tipo IV.

É importate ressaltar que a curva apresentada pela amostra com a maior quantidade de metal impregnado (Figura 21-f) apresenta uma pequena diferença em relação às demais. Um fato que pode explicar esse comportamento está relacionado com as inflexões, pois as mesmas tornam-se menos nítidas com o aumento do nível de incorporação do metal, que sugere aumento da desordem da estrutura mesoporosa (XIA *et al.*, 2011a). Ainda pode-se dizer que o aumento da carga de metal depositada diminui a capacidade de adsorção da amostra e a ordenação estrutural (LING *et al.*, 2014). A redução da capacidade adsortiva foi comprovada nos testes catalíticos.

4.1.2 Difratometria de raios X (DRX)

A Figura 22 e 23 apresenta os difratogramas obtidos para os catalisadores de cobre suportados na sílica do tipo MCM-41 (Cu/[Si]MCM-41).



Figura 22. Difratogramas de raios X em 2Θ entre 1,5 e 10° para os catalisadores com razões molares [Si]MCM-41/Cu = 5, 10, 20, 50 e 100 e [Si]MCM-41 pura.

Pela Figura 22, pode-se perceber que existem picos de difração em 2θ entre 2º e 3º, em todas as amostras, de intensidades diferentes, confirmando a formação da [Si]MCM-41 com arranjo mesoporoso hexagonal. Tal resultado está de acordo com o padrão característico da estrutura da [Si]MCM-41 onde é possível observar um pico de reflexão em 2θ próximo a 2,5° (MARTINS, CARDOSO, 2007). As variações na forma de síntese do material são os fatores responsáveis pelo deslocamento do pico característico entre valores de 2° e 7° (GRÜN *et al.*,1999). Pela análise dos difratogramas da Figura 22 foi possível ainda observar através da largura dos picos que a estrutura da MCM-41 foi formada, porém, com baixo grau de ordenação. Isso ocorre devido à variações no processo de síntese que estão intimamente relacionadas à ordenação estrutural do material (MARTINS, CARDOSO, 2007). A presença dos picos característicos da estrutura da MCM-41 nos difratogramas das amostras impregnadas com óxido de cobre permite dizer que não houve alteração ou colapso da estrutura obtida (MCM-41) após impregnação (LYU; ZHANG; HU, 2015) já que não houve alteração da estrutura mesoporosa dos catalisdores após a impregnação (LING *et al.*, 2014).

A Figura 23 apresenta os difratogramas de raios X em ângulos (2θ) entre 10 e 80°.



Figura 23. Difratogramas de raios X em 2 Θ entre 10 a 80° para os catalisadores com razões molares [Si]MCM-41/Cu = 5, 10, 20, 50 e 100.

Foi observado nos difratogramas de raios X da Figura 23 que todas as amostras apresentaram uma banda em 2θ igual a 23°, referente à sílica amorfa (XIA *et al.*, 2011a; PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011).

Também foi observado a presença de picos principais de difração na posição 20 entre 35° e 38°, característicos de óxidos de cobre, em três tipos de catalisadores, em uma ordem decrescente da quantidade mássica de óxido impregnado, Figura 23. Notase, também, a ocorrência de picos secundários nos ângulos de 48° para duas amostras, também em ordem decrescente de quantidade de cobre impregnado. Em todos esses casos, é evidenciada a presença de cristalitos de óxido de cobre (II) (também chamado de Tenorita). Sendo assim, pode-se inferir que houve formação de óxido de cobre na superfície do suporte após impregnação.

Nas amostras com baixo carregamento de cobre não foi possível detectar picos com a análise difratométrica. Possivelmente, o metal depositado foi distribuído, dentro dos poros e nas camadas mais externas da [Si]MCM-41 e a superfície pode ter sido revestida como uma fina camada em escala nanométrica (LAM; YIP; HU, 2007). Sendo assim, uma camada de pequena espessura de cobre pode ter sido fortemente ligada à superfície da [Si]MCM-41 e não foi possível relacionar à formação de cristais, uma vez que a carga de metal e a cristalinidade estão intimamente relacionadas com o modo de preparação do catalisador (XIE; TANG, 1990). Ou ainda os metais depositados foram altamente dispersos como partículas de óxidos muito pequenas e não foi possível perceber uma agregação de óxidos metálicos (*clusters*) (XIA *et al.*, 2011a; XIA *et al.*, 2011b; LYU, ZHANG e HU, 2015; XIE e TANG, 1990).

Para os catalisadores com razão molar Si/Cu = 5, 10 e 20, foi possível calcular, pela Equação de Scherrer (Equação 17), o diâmetro médio dos cristalitos de CuO, em relação ao maior pico de difração: $2\theta = 35^{\circ}$ para [Si]MCM-41/Cu = 5 e 10; e $2\theta = 38^{\circ}$ para [Si]MCM-41/Cu = 20. Os seguintes resultados foram obtidos: 28,3 nm; 21,6 nm e 24,1 nm para os catalisadores [Si]MCM-41/Cu = 5, 10 e 20, respectivamente. O tamanho médio dos cristalitos está intimamente relacionado à dispersão (SCHMAL, 2011).

4.1.3 Redução com H₂ à temperatura programada (RTP-H₂)

Os resultados obtidos na redução com hidrogênio à temperatura programada para o suporte puro e os catalisadores sintetizados estão apresentados na Figura 24.

Pela análise da Figura 24, pode-se perceber picos de redução do óxido de cobre em diferentes temperaturas, entre 300 e 475 °C. O que comparativamente está de acordo com o padrão de redução de óxido de cobre reportado na literatura (SÁRKÁNY *et al.*, 1992) pois o mesmo apresenta picos de consumo de hidrogênio entre 280 e 320 °C,

com máximo em torno de 300 °C. Os picos de redução da espécie de cobre ($Cu^{+2} \rightarrow Cu^{0}$) apresentados nos perfis dos catalisadores sugerem a presença da espécie Cu^{2+} no catalisador sintetizado (MENDES, 2012).



Figura 24. Perfis de RTP dos catalisadores sintetizados e da [Si]MCM-41 pura.

Foi verificado a partir da análise dos perfis apresentados, que a medida que a quantidade de cobre impregnado nos suportes diminui a área abaixo de cada pico diminui proporcionalmente com a redução do carregamento das amostras. Isso ocorre porque com a diminuição da quantidade de metal impregnado uma menor quantidade de hidrogênio é utilizada para reduzir a fase óxida presente (HOANG *et al.*, 2011), já que a área abaixo do pico está relacionada com a quantidade de H₂ necessária para reduzir o metal presente na amostra (PINTAR; BATISTA; HOCEVAR, 2005).

Observou-se, também, que o aumento da quantidade de cobre sobre o suporte causou deslocamento dos picos para maiores temperaturas. A variação na temperatura máxima de redução dos catalisadores é apresentada na Tabela 4. Tal comportamento sugere diferença quanto ao tamanho das partículas formadas na superfície do suporte, tanto em termos de tamanho das partículas de CuO isoladas quanto pela aglomeração das partículas sob a superfície (MARRERO-JEREZ *et al.*, 2015, MACIEL; ASSAF, 2010). A presença de óxido de cobre está fortemente relacionada com o teor mássico de cobre impregnado, quanto maior o teor de cobre mais evidente será a formação de

aglomerados (BARAN *et al.*, 2016). Consequentemente, esse deslocamento dos picos para maiores temperaturas pode ser associado às diferentes interações metal-suporte (DIMONTE *et al.*, 1998, SIERRA-PEREIRA, 2012). Dessa forma, a temperatura na qual a redução ocorre está associada a esse teor em cada amostra, visto que neste caso é necessário uma maior quantidade de hidrogênio para que os óxidos metálicos sejam reduzidos quanto maior for o teor mássico de cobre.

AMOSTRAS	Teor mássico de cobre sobre o suporte (%)	Temperatura de redução da amostra (°C)
[Si]MCM-41	0	-
[Si]MCM-41/Cu = 100	3,86	300
[Si]MCM-41/Cu = 50	7,44	380 e 475
[Si]MCM-41/Cu = 20	16,75	400
[Si]MCM-41/Cu = 10	28,65	450
[Si]MCM-41/Cu = 5	44,64	450

Tabela 4. Dados de temperatura de redução para os catalisadores obtidos [Si]MCM-41/Cu e o suporte puro [Si]MCM-41.

A [Si]MCM-41 pura não apresentou picos de consumo de hidrogênio uma vez que não há metal redutível na amostra formada de sílica pura.

As informações obtidas na literatura mostram que a redução do cobre pode ocorrer em mais de uma etapa dependendo das espécies envolvidas e da interação destas espécies com o suporte (BULÁNEK *et al.*, 2001, HOANG *et al.*, 2011, XU *et al.*, 2014).

A amostra com a menor quantidade de metal impregnado apresenta um único pico de consumo de hidrogênio entre 280 e 320 °C, com máximo em torno de 300 °C, o que está de acordo com o padrão de redução de óxido de cobre reportado na literatura (SÁRKÁNY *et al.*,1992). Tal pico foi atribuído a redução em uma única etapa da espécie presente no catalisador (CuO + H₂ \rightarrow Cu⁰ + H₂O) (HOANG *et al.*, 2011, SIERRA-PEREIRA, 2012).

Entretanto, ao analisar o perfil de redução do catalisador identificado como 1:50, na Figura 24, foi possível perceber um pico na temperatura de 380 °C e um segundo pico em 475 °C. A presença de dois picos sugere a formação de óxidos de tamanhos diferentes na superfície do suporte e também que o consumo de hidrogênio durante a redução está associado ao estado de oxidação do cobre (HOANG *et al.*, 2011; BARAN *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2014). Esses picos são atribuídos à redução de Cu²⁺ para Cu⁺ e do Cu⁺ para Cu⁰, respectivamente (HOANG *et al.*, 2011, BULÁNEK *et al.*, 2001,

URQUIETA-GONZÁLEZ *et al.*, 2002; BARAN *et al.*, 2016). Nos perfis referentes às amostras [Si]MCM-41/Cu = 20, 10 e 5 não foi possível observar a presença de dois picos de consumo de hidrogênio, mas apenas um pico na temperatura máxima de redução que representa a junção da contribuição dos dois picos.

Dessa forma, a presença de óxido de cobre impregnado foi confirmada nos catalisadores, assim como foi verificado nas análises de difratometria de raios X.

4.1.4. Espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Os espectros obtidos pela técnica de espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) para os materiais sintetizados encontram-se ilustrados na Figura 25.



Figura 25. Espectros de absorbância nas regiões UV-Vis para o suporte, [Si]MCM-41, e para os catalisadores [Si]MCM-41/Cu = 5, 10, 20, 50 e 100.

Os efeitos das alterações nas energias dos orbitais d do cobre pelos átomos a ele ligados podem oferecer informações que ajudam a explicar os espectros obtidos nas regiões UV-Vis. A teoria do campo cristalino é utilizada para este fim e avalia a perda de degenerescência dos níveis de energia dos orbitais d do cobre quando este se combina com a sílica (ligante). Este ligante gera um desdobramento de energia, formando novos orbitais para os campos cristalinos octaédrico e tetraédrico, e a diferença de energia entre eles corresponde à energia de transição eletrônica entre estes conjuntos de orbitais (SCHMAL, 2011).

Pode ser verificado no espectro da Figura 25 que com o aumento do teor de óxido de cobre sobre a superfície do suporte, a banda de absorção entre 250 e 300 nm torna-se mais larga. Se o teor de cobre é aumentado, a banda de transferência de carga de íons cobre torna-se mais ampla indicando a formação de uma pequena quantidade de *clusters* altamente dispersos sobre o suporte. É possível perceber uma banda próximo a 256 nm que é característica de Cu²⁺ (FENG; HALL, 1997). A banda de absorção forte a 260 nm é devido à transferência de carga entre o oxigênio na superfície do catalisador e íons de cobre, Cu⁺², tetraedricamente coordenados.

4.2 Testes catalíticos

4.2.1 Adsorção

Devido ao elevado poder adsortivo do suporte [Si]MCM-41, antes de iniciar os testes catalíticos, fez-se necessário quantificar a capacidade adsortiva do corante sobre o catalisador e o tempo necessário para atingir o equilíbrio (adsorção/dessorção) do corante presente no meio aquoso sobre os catalisadores.

Com a subtração da quantidade de corante que foi adsorvida sobre o catalisador foi possível obter a verdadeira taxa de descoloração do corante pela atividade catalítica na reação de Fenton. A adsorção do corante sobre os catalisadores sintetizados pode ser observada no gráfico da Figura 26.

Pela Figura 26, pode-se observar que a adsorção do corante diminui com o aumento da quantidade de óxido de cobre impregnado de 15% até, aproximadamente, 5%. Também foi possível verificar que a adsorção máxima ocorreu no teste contendo a [Si]MCM-41 pura com, aproximadamente, 28% de adsorção. A posição das curvas revela que houve diminuição significativa de redução por adsorção em relação às amostras, de 28 a 15%, aproximadamente. Tal comportamento pode ser explicado pela diminuição da área livre para adsorção devido à presença de metal que fora impregnado na superfície já que o aumento da porcentagem de incorporação de metal leva a um bloqueio parcial na superfície do adsorvente uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície (PRADHAN; PARIDA, 2012).



Figura 26. Porcentagem de descoloração por adsorção em função do tempo para diferentes tipos de catalisadores considerando uma massa de 150 mg de catalisador utilizado nos testes a pH 3.

Os resultados dos testes de adsorção estão de acordo com as propriedades texturais determinadas para os catalisadores sintetizados: à medida que o teor de cobre sobre o suporte é aumentado, a área superficial bem como o diâmetro dos poros são diminuídos, e, consequentemente, a contribuição da descoloração do alaranjado de metila pelo processo de adsorção é menos significativa.

Todos esses testes foram conduzidos em meios reacionais ácidos, não sendo, portanto, verificada a influência do pH na adsorção, mas apenas a influência sobre os diferentes tipos de catalisadores.

Após os testes de quantificação de adsorção, foram feitos os testes catalíticos para avaliar a atividade de descoloração do corante alaranjado de metila a partir dos catalisadores sintetizados. O pH 3 foi primeiramente considerado uma vez que, segundo a literatura, há maior atividade da reação Tipo Fenton à pH ácido conforme descrito na revisão bibliográfica do presente trabalho. No entanto, testes a pH iguais a 5 e 7 também foram conduzidos. A quantidade de catalisador utilizado também foi estabelecida conforme reportado no trabalho de Panda, Sahoo e Mohapatra (2011) de forma que fosse possível uma melhor vizualização da influência da quantidade de metal impregnado sobre a descoloração do corante pela reação Tipo Fenton.

4.2.2. Testes catalíticos considerando adsorção

Incialmente monitorou-se a descoloração do alaranjado de metila em meio ácido (pH = 2.8) na presença apenas do peróxido de hidrogênio e na ausência do catalisador heterogêneo. Verificou-se que a descoloração do corante é desprezível, atingindo valores inferiores a 3 %, após 120 minutos. Isso pode ser justificado pelo fato de que o H₂O₂ apresenta um potencial de redução significativamente pequeno quando comparado aos radicais hidroxila (HO) e hidroperoxila (HO₂), gerados no meio reacional para a descoloração do azocorante na presença do catalisador e do H₂O₂ (BIGDA, 1995 apud CASTRO e FARIA, 2001). Este mesmo comportamento foi também observado por Panda, Sahoo e Mohapatra (2011). No trabalho de Santana e Aguiar (2015) a descoloração dos cinco corantes em estudo: azul de metileno, cromotrope 2R, alaranjado de metila, vermelho de fenol e safranina T, não foi observada quando os mesmos foram incubados apenas na presença de H2O2, em meio ácido. Quando adicionado apenas o suporte puro ([Si]MCM-41) também não foi verificada descoloração significativa do alaranjado de metila, uma vez que sem a presença do catalisador a geração de radicais hidroxila (HO \cdot) e hidroperoxila (HO₂ \cdot) fica prejudicada.

A porcentagem de descoloração em função do tempo para diferentes tipos de catalisadores pode ser observada no gráfico da Figura 27.



Figura 27: Porcentagem de descoloração em função do tempo para diferentes tipos de catalisadores considerando uma massa de 150 mg de catalisador utilizado nos testes a pH 3.

Foi observado que o efeito da carga de cobre impregnada no suporte está intimamente relacionado à capacidade de descoloração do corante pelos catalisadores. Percebeu-se que com o aumento da quantidade de metal impregnado, também houve aumento da descoloração alcançando valores próximos aos reportados na literatura (LAM; YIP; HU, 2007). Para a [Si]MCM-41 pura a descoloração foi desprezível. De acordo com a Figura 27, foi possível observar uma redução de 75 para 19% na taxa de descoloração, aproximadamente (curva preta e curva rosa). Sendo as taxas de atividade catalítica de 75% para a razão Si/Cu = 5, de 61% para Si/Cu = 10, de 31,5% para Si/Cu = 20, de 24% para Si/Cu = 50 e de 19% para Si/Cu = 100.

O comportamento dos dados apresentados na Figura 27 pode ser atribuído ao fato de que com elevados teores de CuO sobre o suporte tem-se um maior número de sítios ativos na superfície catalítica e, desta maneira, a geração de radicais hidroxila $(OH \cdot)$ e hidroperoxila $(HO_2 \cdot)$ é favorecida, ocasionando porcentagens mais altas de descoloração do alaranjado de metila.

Os testes foram primeiramente realizados a pH ácido, pois sabe-se que a maior atividade catalítica das reações de Fenton e Tipo Fenton são a pH menores que 3 (LAM; YIP; HU, 2007), sendo assim, foi possível verificar a influência da quantidade de metal impregnado na reação tipo Fenton. Considerando, aproximadamente, 10% de descoloração por adsorção, o catalisador com a maior porcentagem de cobre utilizado nas análises promoveu 75% de descoloração, em condiçoes ácidas, também observada no trabalho de Lam, Yip e Hu (2007). Em comparação com os testes feitos com catalisadores impregnados com óxido de ferro, nas mesmas condições experimentais e respeitando as mesmas proporções de sílica/metal, a eficiência do catalisador de cobre suportado não foi muito inferior à do [Si]MCM-41/Fe. Para os catalisadores impregnados com a mesma proporção [Si]MCM-41/Cu = 10, por exemplo, observou-se uma diferença de apenas 5,8% de descoloração (SANTANA *et al.*, 2015). Tais dados, mostram que a substituição da reação clássica pela reação Tipo Fenton, a valores baixos de pH, não compromete a eficiência do processo de degradação.

Isso é muito importante, pois segundo reportado nos trabalhos de Lyu, Zhang e Hu (2015) e nos trabalhos de Lam, Yip e Hu (2007), a valores de pH maiores que 3, a eficiência de catalisadores à base de cobre é superior à de catalisadores clássicos de Fenton. Dessa forma, para sistemas cujo pH não for constante o uso de catalisadores tipo Fenton (aqueles contendo outro metal que não o ferro) é uma alternativa viável que apresenta grande potencial de aplicação (LYU; ZHANG; HU, 2015).

Para verificar a influência do pH na atividade do catalisador, foram realizados testes em pH igual a 5,0 com as amostras de razões molares [Si]MCM-41/Cu = 5, 10, 20, 50 e 100. Os testes catalíticos foram realizados da mesma forma como descrito anteriormente, porém, foi adicionada quantidade equivalente de água destilada ao invés de ácido. Decorridos 20 min para que o equilíbrio de adsorção/dessorção fosse alcançado, foi adicionado peróxido de hidrogênio ao meio reacional e iniciou-se a quantificação da ação exclusiva do catalisador. Através da curva de calibração obtida para o meio reacional, a pH 5, foi possível mensurar a concentração final de corante presente na amostra a partir dos dados de absorbância e, dessa forma, pôde-se estabelecer a porcentagem de descoloração obtida.

Assim como nos testes em meio ácido, foi possível verificar que quanto maior a quantidade de metal impregnado maiores as taxas de descoloração, alcançando valores próximos aos reportados por Lam, Yip e Hu (2007).

A Figura 28 apresenta a porcentagem de descoloração em função do tempo para diferentes tipos de catalisadores, considerando uma massa de 150 mg de catalisador e pH igual a 5,0.



Figura 28: Porcentagem de descoloração em função do tempo para diferentes tipos de catalisadores considerando uma massa de 150 mg de catalisador utilizado nos testes a pH igual a 5,0.

Pela Figura 28, foi possível observar que as taxas de descoloração, considerando uma adsorção média de 10%, foram de 50%, 38%, 32%, 28,5% e 28% para os

catalisadores com razão molar [Si]MCM-41/Cu = 5, 10, 20, 50 e 100, respectivamente. Foi observada redução de 50 para 28% nas taxas de descoloração.

Também foram realizados testes a pH igual a 7, para o catalisador com o maior teor mássico de metal impregnado ([Si]MCM-41/Cu = 5). Os testes catalíticos seguiram a mesma metodologia descrita anteriormente, porém, foi adicionada quantidade necessária de hidróxido de sódio (NaOH) ao invés de ácido para elevar o pH segundo a estequiometria da reação. Decorridos 20 min para que o equilíbrio de adsorção/dessorção fosse alcançado, foi adicionado peróxido de hidrogênio ao meio reacional e iniciou-se a quantificação da ação exclusiva do catalisador. Através da curva de calibração obtida para o meio reacional a pH 7 foi possível mensurar a concentração final de corante presente na amostra a partir dos dados de absorbância e, dessa forma, pôde-se estabelecer a porcentagem de descoloração obtida.

As taxas de descoloração do catalisador com maior teor mássico impregnado para os 3 valores de pH estão apresentadas no gráfico da Figura 29.



Figura 29. Porcentagem de descoloração em função do tempo para o catalisador [Si]MCM-41/Cu=5 em diferentes valores de pH considerando uma massa de 150 mg de catalisador.

Pela análise da Figura 29, é possível observar que as taxas de descoloração foram de 75%, 50% e 40% em valores de pH iguais a 3, 5 e 7, respectivamente. Tais resultados estão de acordo com o reportado por Lyu, Zhang e Hu (2015) para testes realizados em valores de pH maiores que 3. A redução nas taxas de descoloração

ocorrem porque em elevados valores de pH, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) se decompõe no meio reacional em água (H₂O) e oxigênio (O₂), ou seja, perde o seu poder oxidante (PANDA; SAHOO; MOHAPATRA, 2011). Além disso, a superfície do catalisador torna-se negativamente carregada a medida que o pH do meio aumenta, reduzindo as taxas de adsorção molecular do alaranjado de metila (PANDA; SAHOO; MOHAPATRA, 2011). Também foi observado que, com o aumento dos valores de pH, a redução da atividade catalítica se torna menos acentuada. Foi observada redução de 75 para 50 % com aumento do pH de 3 para 5 e redução de 50 para 40 % com aumento de 5 para 7. Portanto, nestas condições em que há diminuição da produção de radicais hidroxila, o cobre em seu maior estado de oxidação é considerado o principal oxidante. A atividade de Cu(III), no entanto, apresenta menor reatividade se comparado aos radicais hidroxila (ZHANG *et al.*, 2014), o que foi evidenciado pelas reduções nas taxas de descoloração.

É importante ressaltar que, embora a atividade catalítica dos materiais tenha sido reduzida, os mesmos ainda apresentam-se como uma alternativa ao problema da estreita faixa de pH de trabalho associada a reação de Fenton Clássica (Fe^{2+}/H_2O_2) . Segundo Lam, Yip e Hu (2007) com o aumento do pH a eficiência da reação clássica diminui muito mais rapidamente do que quando trabalha-se com a reação tipo Fenton já que não se observa atividade catalítica considerável a valores de pH maiores que 3 para a reação clássica. Portanto, uma alternativa para manter a alta atividade catalítica, a valores de pH maiores que 3, seria aumentar a quantidade de catalisador utilizado, logo, uma maior quantidade de catalisador disponível no meio reacional seria responsável pelo aumento nas taxas de degradação o que compensaria a redução da atividade pelo aumento do pH. Isso representa uma economia no processo uma vez que diminui os gastos com manutenção e controle de pH do efluente a ser tratado e após o tratamento.

Importante ressaltar que não foram realizados testes a pH 7 com todos os catalisadores porque houve formação de corpo de fundo na solução devido à adição de base (NaOH) para ajuste de pH, provavelmente sais de Na₂SO₄.

Em testes feitos a pH ácido sem considerar o tempo inicial para que se estabeleça o equilíbrio de adsorção/dessorção, observou-se semelhante comportamento dos catalisadores alcançando degradações próximas a 75%, como pode ser verificado na Figura 30.



Figura 30. Porcentagem de descoloração em função do tempo para diferentes tipos de catalisadores considerando uma massa de 150 mg de catalisador utilizado nos testes a pH 3 sem considerar o tempo de equilíbrio de adsorção/dessorção.

Apesar de não ter sido feito o procedimento experimental para eliminar a contribuição da adsorção nos testes catalíticos, tais resultados também comprovam a eficiência dos catalisadores próximo aos valores encontrados na literatura para pH ácido. Comparando os resultados obtidos em ambos os testes, a baixos valores de pH, é possível perceber que, quando feitos sem considerar o tempo de equilíbrio de adsorção/dessorção, as taxas resultantes de descoloração são equivalentes à soma das taxas de adsorção e da atividade exclusiva do catalisador. Portanto, foi verificado que, aproximadamente, 10% de descoloração da solução com o corante é devido à sua adsorção sobre o catalisador e que 65% pela sua atividade catalítica, totalizando 75% de taxa de descoloração para o catalisador com maior porcentagem de óxido de cobre sobre a superfície.

Em comparação aos resultados apresentados na Figura 27 e 29, a taxa máxima de descoloração foi de 75% para o catalisador com igual teor mássico. O equilíbrio de adsorção é atingido ao longo do tempo da reação e um processo não impede que o outro aconteça. Tais resultados demonstram que para esses testes feitos em batelada, não é necessário aguardar o tempo de 20 minutos para que o equilíbrio de adsorção/dessorção

aconteça, já que o mesmo percentual de descoloração fora alcançado nos dois tipos de testes para o pH igual a 3.

Foi observado, em todos os testes catalíticos, que a descoloração do corante alaranjado de metila pode ser dividida em dois estágios: um primeiro estágio, no qual ocorre a formação de radicais hidroxila rapidamente (Equação 18) e, portanto, a descoloração do corante é mais intensa.

$$Cu^{+} + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^{-} + Cu^{2+}$$
(18)

E um segundo estágio, no qual inicia-se a formação de radicais hidroperoxila, os quais apresentam menor potencial de oxidação quando comparados aos primeiros, portanto, tem-se uma descoloração mais lenta (DU; ZHOU; LEI, 2006; AGUIAR; FERRAZ, 2007). Tal comportamento pode ser observado pela análise da inclinação das retas presentes no gráficos da Figuras 27, 28 e 30. Inicialmente as curvas apresentam-se com elevada inclinação, o que significa alta taxa de descoloração do corante devido a maior produção de radicais hidroxila. À medida que a reação se desenvolveu, observou-se uma diminuição na inclinação das retas, o que significa que a taxa de descoloração diminuiu. Sendo assim, pode-se considerar que a descoloração do corante observada no presente trabalho deu-se em duas etapas, conforme previsto na literatura (LAM; YIP; HU, 2007; LYU; ZHANG; HU, 2015; PANDA; SAHOO; MOHAPATRA, 2011).

Importante destacar que nos testes catalíticos realizados, foi quantificada apenas a descoloração da solução significando degradação parcial do corante, ou seja, essa degradação (com o desaparecimento da coloração) não garante mineralização completa do corante alaranjado de metila. Assim, os grupos cromóforos são primeiramente atacados e, em seguida, a molécula de corante alterada é mineralizada por reagentes Fenton (XU; JORDAN, 1988).

A redução da absortividade no comprimento de onda em que o corante alaranjado de metila apresenta absorbância máxima corresponde à destruição de grupos cromóforos por radicais gerados no meio reacional (PANDA; SAHOO; MOHAPATRA, 2011). Por esse motivo, logo após o início da reação, a coloração da solução de alaranjado de metila diminuiu sua intensidade o que foi atribuído à ruptura da ligação azo.

A concentração de peróxido de hidrogênio também foi monitorada para evitar que os radicais hidroxilas, os quais não são seletivos, reagissem com o seu próprio precursor (\cdot HO + H₂O₂ \rightarrow H₂O + \cdot HO₂), pois o excesso de H₂O₂ na degradação de compostos orgânicos apresenta efeito prejudicial, já que o peróxido de hidrogênio pode competir com o composto alvo pelos radicais hidroxila (PANDA; SAHOO; MOHAPATRA, 2011; XIA *et al.*, 2011a; AGUIAR *et al.*, 2007).

Um parâmetro utilizado para quantificar a atividade de um catalisador é a frequência de renovação (*turnover frequency*, TOF). Esse valor corresponde ao número de moléculas que reagem por sítio ativo por segundo, nas condições experimentais (FOGLER, 2012). Assim, foi calculada uma estimativa do TOF, utilizando a Equação 19.

TOF= (mols de corante reagidos) / (g de CuO)*(7200s) (19)

Na qual, a partir do número de mols de alaranjado de metila, que foram degradados pela reação de Fenton heterogênea em pH 3, da massa em g de CuO presente em 150 mg dos catalisadores sintetizados; e do tempo total de reação monitorado (120 min = 7200 s) é possível determinar a frequência de renovação para os catalisadores estudados.

Foi observado o aumento da frequência de renovação dos catalisadores à medida que o teor mássico de cobre impregnado diminui, à exceção do catalisador [Si]MCM-41/Cu = 20, como se pode observar na Tabela 5.

Fabela 5. Valores da frequência de renovação, TOF, para os materiais sintetizados			
AMOSTRAS	Teor mássico de cobre sobre o suporte (%)	TOF (mols reagidos/g de CuO)	
[Si]MCM-41 = 5	44,64	2,24 x 10 ⁻⁷	
[Si]MCM-41/Cu = 10	28,65	$2,71 \ge 10^{-7}$	
[Si]MCM-41/Cu = 20	16,75	$1,83 \ge 10^{-7}$	
[Si]MCM-41/Cu = 50	7,44	$2,71 \ge 10^{-7}$	
[Si]MCM-41/Cu = 100	3,86	$3,23 \times 10^{-7}$	

Foi verificado que o maior valor de TOF está associado ao material que apresenta o menor teor mássico de óxido de cobre sobre o suporte, [Si]MCM-41/Cu = 100. O que possivelmente justifica esse comportamento é o fato de que com a diminuição do teor de metal sobre a [Si]MCM-41 tem-se partículas de CuO menores e mais bem dispersas sobre o suporte (WEI; IGLESIA, 2004; XIA *et al.*, 2011a; LYU; ZHANG; HU, 2015; XIE e TANG, 1990; SCHMAL, 2011). Esta observação está de acordo com os resultados obtidos na análise de DRX a alto ângulo, conforme discutido anteriormente, para os catalisadores com baixos teores de cobre, não foi observada a presença de picos de difração característicos.

De forma geral, pode-se associar a descoloração do corante alaranjado de metila aos teores mássicos de cobre impregnados sobre o suporte [Si]MCM-41 tanto pela adsorção do corante sobre o suporte quanto pela reação tipo Fenton.

Em relação à degradação por adsorção do corante na superfície do suporte [Si]MCM-41, as amostras com maiores teores mássicos de metal apresentaram piores resultados. Devido à impregnação com óxido de cobre, a área superficial bem como o diâmetro dos poros foram diminuídos, e, consequentemente, a contribuição da descoloração do alaranjado de metila pelo processo de adsorção foi menos significativa.

Em contrapartida, a atividade catalítica pela reação tipo Fenton foi favorecida pelas maiores porcentagens de metal impregnado, uma vez que quanto maior o teor mássico de cobre impregnado, mais evidente foi a formação de aglomerados. Assim, as amostras com elevados teores de CuO sobre o suporte apresentaram um maior número de sítios ativos na superfície catalítica (pela presença de aglomerados de óxido de cobre) o que favoreceu uma maior geração de radicais hidroxila (\cdot OH) e hidroperoxila (HO₂·), responsáveis pela descoloração do corante. Já para as amostras com menores teores mássicos de óxido de cobre impregnados, a atividade catalítica diminuiu, uma vez que o metal encontrou-se mais bem disperso sobre a superfície como uma fina camada.

Portanto, as vantagens de se utilizar catalisadores com maiores teores mássicos de metal impregnados superam aquelas de se utilizar catalisadores com baixa quantidade de metal sobre a superfície do suporte, uma vez que a degradação do corante alcançada pela reação tipo Fenton é mais significativa do que a degradação somente por adsorção. Vale ressaltar ainda, que a degradação pela reação tipo Fenton, neste caso, foi somada à por adsorção.

5. Conclusão

O método utilizado para a síntese dos catalisadores resultou na formação de materiais com estrutura mesoporosa do tipo MCM-41 com características texturais comprovadas pelas análises de fisissorção de nitrogênio e difração de raios X. Em relação à influência da impregnação metálica os métodos de redução com hidrogênio à temperatura programada e espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) forneceram informações importantes acerca da interação metal-suporte bem como do tipo de coordenação apresentada pelo metal após impregnação.

A síntese de peneiras moleculares [Si]MCM-41 permitiu a obtenção de um material com área superficial específica de, aproximadamente, 782 m².g⁻¹ e diâmetro médio de poros de 4,60 nm. As curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio de todas as amostras (suporte puro e impregnado) foram classificadas como as que apresentam condensação capilar pela inflexão na curva na forma de isotermas do tipo IV, portanto, foi possível associá-las aos materiais mesoporosos. Dessa forma, pode-se inferir que após a incorporação de metal sobre os suportes [Si]MCM-41, este não apresentou alteração significativa em sua estrutura. Foi verificado ainda que a área superficial dos catalisadores é reduzida com o aumento da quantidade de óxido de cobre devido, provavelmente, ao bloqueio parcial dos poros do suporte de sílica pelo óxido de cobre.

Nos difratogramas foi verificado a formação de estrutura mesoporosa pela presença de picos de difração em 20 próximo a 3°, os quais corroboram os resultados observados pela fisissorção de nitrogênio. A presença dos picos característicos da MCM-41 em todas as amostras confirmou que a estrutura não sofreu colapso após a impregnação de óxido de cobre. Também foi observado os picos característicos de óxido de cobre. Também foi observado os picos característicos de

Pelas análises dos materiais sintetizados, através da redução à temperatura programada, verificou-se que a [Si]MCM-41 pura não apresentou nenhum pico de redução. Para os catalisadores impregnados com óxido de cobre os perfis de redução apresentaram picos de consumo de hidrogênio, os quais foram associados à redução do óxido de cobre a cobre metálico. As temperaturas de redução variaram de acordo com o teor mássico do metal impregnado, uma vez que, a diminuição da porcentagem de óxido de cobre resultou em menores temperaturas de redução.

Por meio dos espectros obtidos nas regiões UV-Vis foi possível associar a banda de absorção em 260 nm, referente à transferência de carga entre o oxigênio na superfície do catalisador e íons de cobre (Cu^{+2}) tetraedricamente coordenados. Foi verificado, também, que o aumento do teor de óxido de cobre sobre a superfície do suporte acarretou em alargamento e deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda devido ao aumento do tamanho do *cluster* do metal nos catalisadores suportados.

Os catalisadores apresentaram atividade catalítica na reação de Fenton Cuprosa (Cu/H₂O₂) em sistema heterogêneo, mas, também, foi observada adsorção do corante sobre o suporte de sílica [Si]MCM-41 condizentes com as propriedades determinadas para os catalisadores sintetizados. Nos testes catalíticos realizados, as condições do meio reacional, tais como concentração inicial de corante, de peróxido de hidrogênio e pH, demandaram uma atenção especial a fim de se garantir a efetividade da reação.

Os catalisadores com razões molares [Si]MCM-41/Cu = 100, 50, 20, 10 e 5 mostraram descoloração de 19, 24, 31, 61 e 75 %, respectivamente, em pH = 3 e com 120 min de reação. Em relação ao aumento de pH, as taxas de descoloração do corante, considerando uma adsorção média de 10 %, foram 50 %, 38 %, 32 %, 28,5 % e 28 % para os catalisadores com razão molar [Si]MCM-41/Cu = 5, 10, 20, 50 e 100, respectivamente, em pH = 5, após 120 min de reação. Já para o catalisador com maior teor mássico as taxas de descoloração foram de 75 %, 50 % e 40 % em valores de pH iguais a 3, 5 e 7, respectivamente, após 120 min de reação, o que garante um desempenho satisfatório em relação ao aumento do pH.

A frequência de renovação (TOF) foi maior no catalisador com o menor teor mássico de cobre sobre o suporte, [Si]MCM-41/Cu = 100. O que possivelmente justifica esse comportamento é o fato de que com a diminuição do teor de metal sobre a [Si]MCM-41 tem-se partículas de CuO menores e mais bem dispersas sobre o suporte.

A atividade catalítica foi favorecida com o aumento da quantidade de cobre sobre o suporte de [Si]MCM-41 tanto para os testes catalíticos em pH 5 qunto para pH 3, comportamento atribuído ao fato de que com elevados teores de CuO sobre o suporte tem-se um aumento do número de sítios ativos na superfície catalítica e, desta maneira, maior geração de radicais hidroxila e hidroperoxila. Este desempenho é um avanço significativo para a reação de Fenton cuprosa já que os catalisadores Cu/MCM-41 mostraram-se promissores para a degradação de poluentes.
6. Sugestão para trabalhos futuros

Determinação através de análise química do verdadeiro teor mássico de cada catalisador após a impregnação.

Para analisar o efeito da reação sobre a estrutura do catalisador podem ser feitas análises de DRX com os catalisadores após os testes catalíticos.

Para quantificar a efetiva degradação da matéria orgânica em solução, poderão ser feitas as análises de demanda química de oxigênio (DQO) ou de remoção de carbono orgânico total (COT).

A fim de verificar a possível lixiviação do cobre para a fase líquida sugere-se fluorescência de raios X, avaliando a composição dos catalisadores em momentos anterior e posterior às reações, ou espectroscopia de absorção atômica.

Pode ser realizado um estudo do comportamento de todos os catalisadores à pH neutro bem como testes em um intervalo de pH desde condições ácidas até condições básicas.

O estudo das variáveis do meio reacional que influenciam diretamente as taxas de degradação ou de remoção da matéria orgânica, tais como concentração inicial de corante, de peróxido de hidrogênio e o pH, pode ser explorado com a finalidade de se determinar as condições ótimas e a efetividade da reação Tipo Fenton.

Por fim, um estudo e síntese de catalisadores bimetálicos de ferro-cobre pode ser desenvolvido para determinar as melhores condições de degradação para estes materiais.

7. Referências Bibliográficas

- AGUIAR, A.; FERRAZ, A., Fe³⁺ and Cu²⁺ reduction by phenol derivatives associated with Azure B degradation in Fenton-like reactions. Chemosphere, v. 66, p. 947-954, 2007.
- AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos. Química Nova, v. 30, p. 623-628, 2007.
- ALHASSANI, H. A.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Efficient microbial degradation of Toluidine Blue dye by *Brevibacillus sp*. Dyes and Pigments, v. 75 (2), p. 395-400, 2006.
- ANDRADE, L. M. Reforma a vapor e oxidativa de etanol para a produção de hidrogênio utilizando catalisadores de ródio suportados em γ-Al2O3, CeO2 e CeO2- γ-Al2O3. Dissertação de Mestrado em Ciências Físico-Químicas. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 132 p., 2007.
- ANGI, A.; SANLI, D.; ERKEY, C.; BIRER, O., Catalytic activity of copper (II) oxide prepared via ultrasound assisted Fenton-like reaction. Ultrasonics Sonochemistry, p. Ultrasonics Sonochemistry, v. 21, p. 854–859, 2014.
- ANTONELLI, L. R.; MONTEIRO, R.; DELLAMATRICE, P.; KAMIDA, H. Biodegradação de efluente têxtil e nove corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos. Química Têxtil, v. 76, p. 44-52, 2004.
- ARANTES, V.; MILAGRES, A. M. F. The effect of a catecholate chelator as a redox agent in Fenton-based reactions on degradation of lignin model substrates and on COD removal from effluent of an ECF kraft pulp mill. Journal of Hazardous Materials, v. 141, p. 273–279, 2007.
- ARAÚJO, A. S.; SOUSA, B. V.; RANGEL, M. C.; RODRIGUES, M. G. F. Catalisador de níquel suportado em zeólita NaY para reação de reforma a vapor do metano. In: Anais do 4° Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2007. Campinas, 2007.
- BARAN, R.; GRZYBEK, T.; ONFROY, T.; DZWIGAJ, S. High activity of mononuclear copper present in the framework of CuSiBEA zeolites in the selective catalytic reduction of NO with NH₃. Microporous and Mesoporous Materials, v. 226, p. 104-109, 2016.
- BARRETO, F.; SANTANA, C. S.; AGUIAR, A. Behavior of dihydroxybenzenes and gallic acid on the Fenton-based decolorization of dyes. Desalination and Water Treatment, v. 57, p. 431-439, 2016.
- BASTON, E. P. Catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre γ -Alumina ou Al-MCM-41 – avaliação na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química na área de concentração em Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise) - Programa de Pós - graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

- BAZZO, W. A. Introdução à Engenharia: conceitos, ferramentas e comportamentos. Santa Catarina: Ed. da UFSC, 270 p., 3^a ed., 2012
- BECK, J.S.; VARTULLI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T-W.; OSLON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; McCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L. A new family of mesosporus molecular sieves prepared with liquid crystal templating. Journal of the American Chemical Society, v. 114, p. 10834-10843, 1992.
- BEHRENS, P.; GLAUE, A.; HAGGENMTILLER, C.; SCHECHNER, G. Structure directed materials syntheses: Synthesis field diagrams for the preparation of mesostructured silicas. Solid State Ionics, v. 101-103, p. 255-260, 1997.
- BESSELMANN, S.; FREITAG, C.; HINRICHSEN, O.; MUHLER, M. Temperatureprogrammed reduction and oxidation experiments withV₂O₅/TiO₂ catalysts. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 3, p. 4633-4638, 2001.
- BONFIM, D. P. F; OLIVEIRA, R.C. Desenvolvimento de uma metodologia experimental para avaliação de catalisadores heterogêneos nas Reações de Fenton. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco-MG, 2014.
- BOTTREL, S. E. C. Avaliação da remoção da Etilenotiouréia (ETU) e 1,2,4-Triazol através de processos oxidativos avançados e adsorção. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de Pós graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- BULÁNEK R., WICHTERLOVÁ B., SOBALIK Z., TICHÚ J. Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites Effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition. Applied Catalysis B: Environmental, v. 31, p. 13-25, 2001.
- CASTRO, J.P.; FARIA, P. **Oxidação Química com Reagente Fenton** Projeto de Investigação. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto Departamento de Engenharia Química, 2001.
- CHACÓN, J. M.; LEAL, M. T.; SÁNCHEZ, M.; BANDALA, E. R. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. Dyes and Pigments, v. 69, p. 144-150, 2006.
- CHEN, G.; HOAG, G. E.; CHEDDA, P.; J. The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. Hazard. Mater, v. 87, p. 1-3, 2001.
- COLPINI, L. M. S.; ALVES, H. J; SANTOS, O. A. A.; COSTA, C. M. M. Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method. Dyes and Pigmments, v. 76, p. 525, 2008.
- COSTA, R. C. C., SANTOS, F. A., GAMA, L. A., SILVA, L. A., ARDISSON, J. D. A., YOSHIDA, M. I., CARVALHO, C. F., LAGO, R. M. Novo Sistema Fenton Baseado no Compósito Fe⁰/Fe₃O₄ Utilizado para Oxidação de Contaminantes

Orgânicos com H₂O₂. Anais do 120° Congresso Brasileiro de Catálise, p. 999-1003, 2003.

- DAVIS, M. E.; KATZ, A. E.; AHMAD, W. R. Rational Catalyst Design via Imprinted Nanostructured Materials. Chemistry of Materials, v. 8, p. 1820-1839, 1996.
- DESHMANE, V. G.; ABROKWAH, R. Y.; KUILA, D. Synthesis of stable Cu-MCM-41 nanocatalysts for H₂ production with high selectivity via steam reforming of methanol. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, p. 10439-10452, 2015.
- DEVI, L. G.; KUMAR, S. G.; RAJU, K. S. A.; RAJASHEKHAR, K. E. Photo-Fenton and photo-Fenton-like processes for the degradation of methyl orange in aqueous medium: influence of oxidation states of iron. Chemical Papers, v. 64, p. 378-385, 2010.
- DIMONTE, R.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M.; KASPAR, J. Oxygen storage and catalytic NO removal promoted by CeO₂-containing mixed oxides. J. Alloys Compd, p. 275-277, 1998.
- DU, Y; ZHOU, M; LEI, L. Role of the Intermediates in the Degradation of Phenolic Compounds by Fenton-Like Process. Journal Hazardous Materials, v. 136, p. 859-865, 2006.
- ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. Water Research. v. 36, p.1034–1042, 2002.
- FABIANO, D. P. Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- FENG, X.; HALL, W. K. Fe-ZSM-5: A Durable SCR Catalyst for NO_x Removal from Combustion Streams. Journal of Catalysis, v. 166, p. 368-376, 1997.
- FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. LTC, 4. ed., 2012.
- FOURNIER, M.; LOUIS, C.; CHE, M.; CHAQUIN, P.; MASURE, D. Metal Oxide Catalysis. Journal of Catalysis, v. 119, p. 400, 1989.
- GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. Química Nova, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.
- GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials control of porosity and morphology. Microporous and Mesoporous Materials, v. 27, p. 207-216, 1999.
- GUO, C., XU, J., HE, Y., ZHANG, Y., Wang, Y. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over one-dimensional TiO₂ catalysts under simulated solar irradiation. Applied Surface Science, v.257, p. 3798–3803, 2011.
- HOANG, D. L.; DANG, T. T. H.; ENGELDINGER, J.; SCHNEIDER, M.; RADNIK, J.; RICHTER, M.; MARTIN, A. **TPR investigations on the reducibility of Cu**

supported on Al₂O₃, zeolite Y and SAPO-5. Journal of solid satate Chemistry v. 184, p. 1915-1923, 2011.

- HOLMES, S.M.; ZHOLOBENKO, V.L.; THURSFIELD, A.; PLAISTED, R.J.; CUNDY, C.S.; DWYER, J. In situ FTIR study of the formation of MCM-41. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, v. 94, p. 2025 – 2032, 1998.
- HUA, I.; HOFFMANN, M.R. **Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology.** Environmental Science and Technology, v. 31, p. 2237– 2243, 1997.
- HUO, Q.; MARGOLESE, D.L.; CIESLA, U.; LEONOWICZ, M.E.; FENG, P.; GIER, T.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHEMELKA, B. F.; SCHUTH, F.; STUCKY, G. D., Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphase arrays. Chemistry of Materials, v. 6, p. 1176-1191, 1994.
- ITHO, Y.; NISHIYAMA, S.; TSURUYA, S.; MASAI, M. Redox behavior and mobility of copper ions in NaZSM-5 zeolite during oxidation. Journal of Physical Chemistry, v. 98, p. 960-967, 1994.
- KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. Applied Catalysis B: Environmental, Amsterdam, v. 49, p. 1-14, 2004.
- KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH; W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized bay a liquid-crystal template mechanism. Nature, v. 359, p. 710-712, 1992.
- KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. A unified interpretation of high temperature pore size expansion process in MCM-41 mesoporous silicas. Journal of Physics Chemistry B, v. 103, p. 4590-4598, 1999.
- LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. Applied Catalysis B: Environmental, v. 39, p. 75-90, 2002.
- LAM, F. L. Y.; HU, X. pH-Insensitive Bimetallic Catalyst for the Abatement of Dye Pollutants by Photo-Fenton Oxidation. Industrial and Engineering Chemistry and Reserch, v. 52, p. 6639-6646, 2013.
- LAM, F.L.Y.; HU, X.; YIP, A. C. K. Copper/MCM-41 as a Highly Stable and pHinsensitive Heterogeneous Photo-Fenton-like Catalytic Material for the Abatement of Organic Wastewater. Industrial and Engineering Chemistry and Reserch, v. 46, p. 3328-3333, 2007.
- LING, Y.; LONG M.; HU P.; CHEN Y.; HUANG J.; Magnetically separable core shell structural Fe₂O₃@Cu/Al-MCM-41 nanocomposite and its performance in heterogeneous Fenton catalysis. Journal of Hazardous Materials, v. 264, p. 195–202, 2014.

- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de Zeólitas para uso em Catálise. Química Nova, v. 24, p. 885-892, 2001.
- LYU, L.; ZHANG, L.; HU, C. Enhanced Fenton-like degradation of phamaceuticals over framework copper species in copper-doped mesoporous silica microspheres. Chemical Engineering Journal, v. 274, p. 298-306, 2015.
- MACIEL, C. G.; ASSAF, J. M. Estudo da reação de oxidação preferencial do CO sobre o sistema CuO/CeO₂-TiO₂. Química Nova, v. 33, p. 1910-1914, 2010.
- MANTZAVINOS, D. Removal of cinnamic acid derivatives from aqueous effluents by Fenton-like processes as an alternative to direct biological treatment. Water Air Soil Pollut. Focus 3, p. 211-221, 2003a.
- MANTZAVINOS, D. Removal of benzoic acid derivates from aqueous effluents by the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. Journal of the Chemical Society, Transactions, v.81, p. 99-106, 2003b.
- MARRERO-JENEZ, J.; CHINARRO, E.; MORENO, B.; PEÑA-MARTÍNEZ, J.; NUÑEZ, P. CGO20–CuO composites synthesized by the combustion method and characterized by H₂-TPR. Ceramics International, v. 41, p. 10904–10909, 2015.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D., Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41. Microporous and Mesoporous Materials, v. 106, p. 8–16, 2007.
- MENDES, A. C. L.; Aplicação das técnicas de redução à temperatura programada (RTP) e dessorção à temperatura programada de amônia (DTP – NH3) em catalisadores de níquel. Trabalho de conclusão de curso, BACHAREL EM QUÍMICA TECNOLÓGICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2012.
- MILLIOLI, V. S.; FREIRE, D. D. C.; CAMMAROTA, M. C. Testing the Efficiency of Fenton's Reagent in Treatment of Petroleum-Contaminated Sand. Engenharia Térmica, v. 1, p. 44–47, 2002.
- NAVALON, S.; ALVARO, H.; GARCÍA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. Applied Catalysis B: Environmental, v. 99, p. 1-26, 2010.
- NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. Oxidation of Commercial Reactive Azo Dye Aqueous Solutions by the Photo-Fenton and Fenton-like Processes. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 87, p. 161, 2003.
- NICHELA A. D.; BERKOVIC M. A.; COSTANTE R. M.; JULIARENA P. M.; EINSCHLAG G. S. F. Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst.Comparison between Cu(II)- and Fe(III)-based systems. Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, v. 228, p. 1148-1157, 2013.

- OZTÜRK, A.; ABDULLAH, M.I. Toxicological effect of indole and its azo dye derivatives on some microorganisms under aerobic conditions. Science of the Total Environment, v. 358, p. 137-144, 2006.
- PAIVA, K. M. R.; BARACUHY, C. E. P.; LIMA, C. A. P.; LIMA, G. G. C.; VIEIRA, F.F. Destruição de azocorantes comerciais em efluentes têxteis por processo fotocatalítico. In: Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campo Grande, 2005.
- PANDA, N.; SAHOO, H.; MOHAPATRA, S. Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃–SiO₂ composite. Journal of Hazardous Materials, v. 185, p. 359-365, 2011.
- PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. Chemosphere, v. 58, p. 1107, 2005.
- PINTAR, A.; BATISTA, J.; HOCEVAR, S. **TPR, TPO, and TPD examinations of Cu**_{0.15}**Ce**_{0.85}**O**_{2-y} **mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol-gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 285, p. 218–231, 2005.
- PRADHAN, A. C.; NANDA, B.; PARIDA, K. M.; DASB, M. Quick photo-Fenton degradation of phenolic compounds by Cu/Al₂O₃–MCM-41 under visible light irradiation: small particle size, stabilization of copper, easy reducibility of Cu and visible light active material. Dalton Transactions, v. 42, p. 558, 2013.
- PRADHAN, A. C.; PARIDA, K. M. Facile synthesis of mesoporous composite Fe/Al₂O₃-MCM-41: an efficient adsosrbent/catalyst for swift removal of methylene blue and mixed dyes. Journal of Materials Chemistry, v. 22, p. 7567-7579, 2012.
- ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, v. 77, p. 247-255, 2001.
- RODRÍGUEZ, A.; OVEJERO, G.; DOLORES, M. D.; DÍAZ, C.; BARREIRO, M.; GARCÍA, J. Catalytic wet air oxidation of textile industrial wastewater using metal supported on carbon nanofibers. The Journal of Supercritical Fluids, v. 46, p. 163, 2008.
- RODRÍGUEZ, A.; OVEJERO, G. ; SOTELO, J. L. ; MESTANZA M.; GARCIA, J. Heterogeneous Fenton Catalyst Supports Screening for Mono Azo Dye Degradation in Contaminated Wastewaters. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 49, p. 498-505, 2010.
- ROSENFELDT, E. J.; CHEN, P. J.; KULLMANC, S.; LINDEN, K. G. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. Science of the Total Environment, v. 377, p. 105-113, 2007.
- ROTH, W. J., VARTULI, J. C. Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 157, p. 91, 2005.

- SANTANA, C. S.; CARDOSO, B. H. M. ; SOUSA, R. P. ; CRUZ, I. ; FABIANO, D. P. Avaliação de catalisador de ferro suportado em sílica mesoporosa do tipo MCM-41 na reação de Fenton. In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise - CBCat, 2015, Porto Seguro - BA. Anais do 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015.
- SÁRKÁNY, J. N.; D'ITRI, J. L.; SACHTLER, W. M. H. Redox chemistry in excessively ion-exchanged Cu/Na-ZSM-5. Catalysis Letters, v.16, p. 241-249, 1992.
- SELVAM, P.; BHATIA, S. K.; SONWANE, C. G.; Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. Industrial and Engineering Chemistry Research, v.40, p. 3237-3261, 2001.
- SIERRA-PEREIRA, C. A. Catalisadores de CuO, Fe₂O₃ ou Co₃O₄ suportados em TiO₂, CeO₂ ou ZrO₂: preparação via Sol-gel in situ ou impregnação e avaliação na redução de NO com CO. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- SHEN, YONGJUN.; LEI, L.; ZHANG, X.; ZHOU, M.; ZHANG, Y. Improvement of diagnostic techniques and electrical circuit in azo dye degradation by high voltage electrical discharge. Energy Conversion & Management, v. 49, p. 2254-2263, 2008.
- SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Rio de Janeiro: Editora Synergia, 358 p., 2011.
- SKOUMAL, M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺ Cu²⁺ and UVA light. Applied Catalysis B: Environmental, v. 66, p. 228-240, 2006.
- TARR, M. A. Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications. New York: Marcel Dekker, 2003.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. Química Nova, v. 24, p. 808-818, 2001.
- URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A., MARTINS L., PEGUIN R. P. S., BATISTA M. S. Identification of extra-framework species on Fe/ZSM-5 and Cu/ZSM-5 catalysts typical microporous molecular sieves with zeolitic structure. Materials Research, v. 5, p. 321-327, 2002.
- USPEROXIDE. Fentons Reagent and Hydrogen Peroxide. Disponível em: <www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html>. Acesso em: 29 de junho de 2014.
- VERHOEF, M. J.; KOOYMAN, P. J.; VAN DER WAAL, J.C.: RIGUTTO, M. S. PETERS, J.A., VAN BEKKUM, H. Partial transformation of MCM-41 material into zeolites: formation of nanosized MFI type crystallites. Chemistry of Materials, v. 13, p. 683-687, 2001.

- XIA, M.; CHEN, C.; LONG, M.; CHEN, C.; CAI, W.; ZHOU, B. Magnetically separable mesoporous silica nanocomposite and its application in Fenton catalysis. Microporous and Mesoporous Materials, v. 145, p. 217-223, 2011a.
- XIA, M.; LONG, M.; YANG, Y.; CHEN, C.; CAI, W.; ZHOU, B. A highly active bimetallic oxides catalyst supported on Al-containing MCM-41 for Fenton oxidation of phenol solution. Applied Catalysis B: Environmental, v. 110, p. 118-125, 2011b
- XIE, Y-C.; TANG, Y-Q. Spontaneous Monolayer Dispersion of Oxides and Salts onto Surfaces of Supports: Applications to Heterogeneous Catalysis. Advances in Catalysis, v. 37, p. 1-43, 1990.
- XU, J.; JORDAN, R. B. Kinetics and mechanism of the oxidation of 2,3dihydroxybenzoic acid by iron(III). Inorganic Chemistry, v. 27, p. 4563–4566, 1988.
- XU, L.; SHI, C.; ZHANG, Z.; GIES, H.; XIAO, F.; DE VOS, D; YOKOI, T.; BAO, X.; FEYEN, M.; MAURER, S.; YILMAZ, B.; MULLER, U.; ZHANG, W.
 Enhancement of low-temperature activity over Cu-exchanged zeolite beta from organotemplate-free synthesis for the selective catalytic reduction of NOx with NH₃ in exhaust gas streams. Microporous and Mesoporous Materials, v. 200, p. 304–310, 2014.
- WANG, X. J.; LI, F. T.; HAO, Y. J.; LIU, S. J.; YANG, M. L. TiO₂/SBA-15 composites prepared using H₂TiO₃ by hydrothermal method and its photocatalytic activity. Material Letters, v. 99, p. 83-41, 2013.
- WANG Y.; ZHAO H.; ZHAO G. Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within orderedmesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fentoncatalyst for the degradation of organic contaminants. Applied Catalysis B: Environmental, v. 164, p. 396-406, 2015.
- WEI, J.; IGLESIA, E. Mechanism and Site Requirements for Activation and Chemical Conversion of Methane on Supported Pt Clusters and Turnover Rate Comparisons among Noble Metals. The Journal of Physical Chemistry B, v. 13, p. 4094-4103, 2004.
- YANJUAN, L.; NAN, L.; JINCHUN, T.; XIATIAN, L.; BEIBEI, W.; YUE, C.; DARIU, L.; DIAFAN, Y. TiO₂ supported on rod-like mesoporous silica SBA-15: Preparation, characterization and photocatalytic behavior. Material Research Bulletin, v. 46, p. 2317-2322, 2011.
- YIP, A.C.K.; LAM, F.L.Y.; HU, X. A novel heterogeneous acid-activated clay supported copper catalyst for the photobleaching and degradation of textile organic pollutant using photo-Fenton-like reaction. Chemical Communications, p. 3218–3220, 2005.
- ZHANG, X.; DING, Y.; TANG, H; HAN, X; ZHU, L.; WANG, N. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO₂ microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism. Chemical Engineering Journal, v. 236, p. 251–262, 2014.

8. Anexos

Curva analítica de calibração do corante alaranjado de metila

%descoloração do corante =
$$\left[\frac{(C_0 - C_F)}{C_0}\right] \ge 100\%$$
 (20)

Em que C_F é a concentração do corante no tempo t e C_0 é a concentração inicial de corante no meio reacional. A seguir são apresentadas as curvas de calibração do corante alaranjado de metila em pH 3, 5 e 7 conforme explicitado nas Figuras 31, 32 e 33.



Figura 31. Curva analítica de calibração da solução de Alaranjado de Metila a 498 nm em pH 3.



Figura 32. Curva analítica de calibração da solução de Alaranjado de Metila a 465 nm em pH 5.



Figura 33. Curva analítica de calibração da solução de Alaranjado de Metila a 465 nm em pH 7.