

## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# Estudo de catalisadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[Si]MCM-41 para a degradação do alaranjado de metila via reação de Fenton heterogênea

CÁSSIA SIDNEY SANTANA

OURO BRANCO – MG 2016

## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

## CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# Estudo de catalisadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[Si]MCM-41 para a degradação do alaranjado de metila via reação de Fenton heterogênea

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 Silva Batista

OURO BRANCO – MG 2016

#### AGRADECIMENTOS

A Deus, minha fonte inesgotável de esperança e de força, pelo dom da vida e especialmente por ter guiado os meus passos para que essa trajetória fosse repleta de bênçãos.

Aos meus pais, Osmane e Ana Tércia, mestres na ciência do viver, pelas abdicações à realização dos meus sonhos, pela dignidade, orações e especialmente pelo grande apoio à minha decisão de seguir a carreira acadêmica.

Às minhas irmãs, Thamires e Maria Gabriela, por não permitirem que a distância e a minha ausência diminuíssem os nossos fortes laços de cumplicidade, amizade e fraternidade.

Aos meus orientadores, Dr. Demian Patrick Fabiano e Dr. Marcelo Silva Batista, pela amizade cultivada desde a graduação, paciência, orientação, pelos ensinamentos, conselhos e especialmente por serem minhas grandes referências profissionais.

À amiga Dra. Ivana Cruz, pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho, pelos conselhos, carinho, atenção, disponibilidade e por ter me estendido a mão todas as vezes que mais precisei. A minha eterna gratidão!

Ao meu pai científico, André Aguiar, pelo incentivo à realização dos meus ideais profissionais.

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.

À professora Patrícia da Luz Mesquita pelos conselhos, ensinamentos, disponibilidade e, especialmente, pela contribuição, junto a suas alunas Nilza Tatiane Santos e Cássia Ribeiro Souza, para a conclusão do meu trabalho.

À secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Cínthya Freitas, pela eficiência e excelência na prestação de serviços.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia Química, Flaviana, José Luiz e Telma, grandes amigos e colaboradores, pelo suporte e pela pronta disposição em me ajudar todas as vezes que precisei.

Aos amigos do mestrado, Aline, Daniela, Jamilly (*in memoriam*), Jeneíne, Maria Rita, Priscila e Vítor, pelo companheirismo, momentos de descontração e pelos gestos de apreço e amizade os quais fizeram com que toda a trajetória pudesse ser trilhada de maneira menos árdua. Em especial: à Daninha, colega de trabalho e amiga, pelas palavras de apoio, paciência, colaboração e parceria para a realização deste projeto; à minha dupla, Jamilly (*in memoriam*), pela companhia insubstituível, amizade, palavras de carinho, tardes de estudo, risos, desabafos, pelos ensinamentos de vida e por ser minha estrela-guia desde o dia em que se partiu, eternas saudades!

Aos alunos de iniciação científica dos meus orientadores, Dr. Demian Patrick Fabiano e Dr. Marcelo Silva Batista, pela parceria, união, colaboração, incentivo e amizade cultivada durante esses dois anos.

Ao meu namorado, Alisson, pelos cuidados, conselhos, companheirismo, apoio, amor incondicional e por se fazer presente, ainda que esteja tão distante, na construção da minha trajetória profissional.

Às "Meninas da República", minha família ourobranquense, pela boa convivência, acolhida, consideração, amizade, carinho e zelo.

Aos "Parceiros" e às "Amidas" que sempre compreenderam a importância do mestrado para a minha carreira profissional e, por isso, vibram com as minhas conquistas acadêmicas.

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

"Para se ter sucesso é necessário amar de verdade o que se faz."

(Steve Jobs)

#### **RESUMO**

Os processos oxidativos avançados (POAs) são responsáveis pela produção de espécies altamente reativas no meio reacional, as quais são capazes de oxidar parcial ou totalmente a matéria orgânica em águas e solos contaminados. Particularmente, a reação de Fenton heterogênea mostra-se eficaz no tratamento de efluentes industriais têxteis contendo poluentes orgânicos recalcitrantes, tais como os corantes. Neste contexto, os objetivos do presente trabalho foram sintetizar catalisadores de ferro suportados na sílica mesoporosa tipo MCM-41; caracterizá-los pelas técnicas de difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>), espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) e fisissorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e testá-los na reação de degradação do alaranjado de metila, avaliando as condições reacionais. Por meio da metodologia de síntese adotada foi possível obter a sílica com estrutura mesoporosa do tipo MCM-41 (resultado confirmado pelas técnicas de DRX e fisissorção de N<sub>2</sub>). Observou-se nos termogramas obtidos picos de redução em temperaturas superiores àquelas relatadas na literatura, o que pode ser associado à forte interação metal-suporte (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) nos materiais sintetizados. A provável formação de *clusters* (aglomerados) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a superfície da [Si]MCM-41 foi associada aos catalisadores com razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 e 10, visto que nestes materiais o número de mols de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnados em um grama da [Si]MCM-41 excedeu à capacidade de formação de uma monocamada de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a mesma. Pelos resultados dos testes catalíticos foi possível verificar que para os catalisadores com maior teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o suporte ([Si]MCM-41) foram obtidas as porcentagens mais elevadas de degradação do alaranjado de metila devido ao maior número de sítios ativos na superfície catalítica. A perda da atividade do catalisador com razão molar  $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$  para ciclos consecutivos de reação foi associada ao bloqueio dos sítios ativos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelas moléculas de alaranjado de metila adsorvidas na superfície do material, dificultando o acesso e, consequentemente, a degradação catalítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para formação dos radicais HO<sub>2</sub>• e •OH. Por meio da análise de remoção da DQO para os catalisadores com razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5, 10 e 20, foi perceptível que, além da degradação, estes sistemas foram capazes de promover a mineralização de parte da matéria orgânica em solução. Entretanto, ao comparar as porcentagens de redução da DOO e de degradação verificouse que nem todo material que foi degradado alcançou o processo de mineralização.

#### ABSTRACT

Advanced oxidation processes (AOPs) are responsible for the production of highly reactive species in the reaction medium and these species are capable of oxidise partially or totally the organic matter in contaminated water and soil. Particularly the heterogeneous Fenton reaction proves to be effective in the treatment of textile industrial wastewater containing recalcitrant organic pollutants, for example dyes. In this context, the purposes of this work was to synthesize iron catalysts supported on mesoporous silica type MCM-41; characterize them by techniques of x-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR-H<sub>2</sub>), diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet and visible regions (UV-Vis) and nitrogen physisorption (N<sub>2</sub>) and test them to degrade the solution containing methyl orange dye, evaluating the reaction conditions. The adopted synthesis methodology was possible to obtain the silica mesoporous with the structure of MCM-41 (this result was confirmed by XRD and N<sub>2</sub> physisorption). It was observed in the thermograms that reduction peaks occur at higher temperatures than the temperatures described in the literature, which can be related with strong metal-support interaction (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) in the synthesized materials. The possible formation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clusters on the surface of [Si]MCM-41 is associated with catalysts with molar ratio  $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$  and 10 because these materials the number of moles of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnated into one gram of [Si]MCM-41 is greater than the capacity of forming a monolayer of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. By the results of the catalytic tests it was verified that for the catalysts with higher content of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the support ([Si]MCM-41) the highest percentages of degradation of methyl orange dye were obtained due to the larger number of active sites on the catalyst surface. The loss of activity of the catalyst with molar ratio  $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$  for consecutive reaction cycles was associated with blockage of active sites of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by methyl orange molecules adsorbed on the material surface. This hinders access and consequently the catalytic degradation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the formation of HO<sub>2</sub><sup>•</sup> and <sup>•</sup>OH radicals. For the removal of COD analysis for catalysts with molar ratio  $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ , 10 and 20, it can be seen that in addition to the degradation, these systems were capable of promoting the mineralization of the organic matter in solution. However when the reduction percentages of the COD and degradation are compared it was found that not all the material was degraded suffered the mineralization process.

## SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Efluente da indústria têxtil e corantes	5
2.2. Processos de tratamentos de efluentes	7
2.3. Processos oxidativos avançados (POAs)	8
2.4. Reação de Fenton	12
2.5. Peneiras moleculares	19
2.6. Família M41S	21
2.7. Aplicabilidade da MCM-41 na reação de Fenton	25
3. Materiais e métodos	34
3.1. Preparo dos catalisadores	34
3.1.1. Síntese do suporte	34
3.1.2. Obtenção dos catalisadores Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[Si]MCM-41	34
3.2. Caracterização dos catalisadores	35
3.2.1. Difratometria de raios X (DRX)	35
3.2.2. Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H <sub>2</sub> )	36
3.2.3. Espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)	37
3.2.4. Adsorção e dessorção de nitrogênio (N2)	37
3.3. Testes catalíticos	38
4. Resultados e discussão	42
4.1. Caracterização dos catalisadores	42
4.1.1. Difratometria de raios X (DRX)	42
4.1.2. Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H <sub>2</sub> )	44
4.1.3. Espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)	46
4.1.4. Adsorção e dessorção de nitrogênio (N2)	48
4.2. Testes catalíticos	52
5. Conclusão	61
6. Sugestões para trabalhos futuros	63
7. Referências Bibliográficas	64
8. Anexos	75
8.1. Curva de calibração	75

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do azocorante alaranjado de metila.	7		
Figura 2. Esquema ilustrativo do processo de tratamento de efluentes.	7		
Figura 3. Esquema representativo simplificado dos processos oxidativos avançados para a mineralização da matéria orgânica.			
<b>Figura 4.</b> Mecanismo provável de degradação do azocorante alaranjado de metila por reagentes Fenton.			
Figura 5. Mecanismo de reação para o processo Fenton heterogêneo, na degradação de um composto aromático.			
<b>Figura 6.</b> Diagrama representativo do aparato experimental utilizado no tratamento de águas residuais contendo um corante azo por processo Fenton, em um reator contínuo de leito preenchido com carvão ativado.	17		
<b>Figura 7.</b> Diagrama esquemático de um sistema integrado para oxidação de um efluente têxtil real: A – Reator de oxidação por sistema Fenton homogêneo e B – Reator de oxidação por sistema Fenton heterogêneo.	18		
<b>Figura 8.</b> Esquema representativo dos materiais M41S e seus respectivos difratogramas de raios X, com os índices de Miller e as distâncias interplanares a) MCM-41; b) MCM-48 e c) MCM-50.	22		
<b>Figura 9.</b> Isoterma de adsorção do tipo IV segundo a classificação da IUPAC (1972).	24		
<b>Figura 10.</b> Esquema ilustrativo mostrando os caminhos mecanísticos possíveis de formação da MCM-41: (1) fase cristal líquido forma-se inicialmente; (2) os ânions silicato interagem inicialmente com as micelas do surfactante.	25		
<b>Figura 11.</b> Efeito do pH na degradação do alaranjado de metila, via reação de Fenton heterogênea (condições do meio reacional: $[H_2O_2]_{INICIAL} = 20 \text{ mmol } L^{-1}$ ; [Alaranjado de metila] <sub>INICIAL</sub> = 60 mg L <sup>-1</sup> ; dosagem de catalisador = (2 mg do catalisador com razão molar Si/Fe = 10) / mL de solução a ser tratada).	26		
<b>Figura 12.</b> Efeito da concentração inicial do $H_2O_2$ na degradação do alaranjado de metila, via reação de Fenton heterogênea (condições do meio reacional: pH = 2,93; [Alaranjado de metila] <sub>INICIAL</sub> = 60 mg L <sup>-1</sup> ; dosagem de catalisador = (2 mg do catalisador com razão molar Si/Fe = 10) / mL de solução a ser tratada).	27		
<b>Figura 13.</b> Efeito da teor de $Fe_2O_3$ nos catalisadores utilizados para a degradação do alaranjado de metila, via reação de Fenton heterogênea (condições do meio reacional: pH = 2,93; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>INICIAL</sub> = 20 mmol L <sup>-1</sup> ; [Alaranjado de metila] <sub>INICIAL</sub> = 60 mg L <sup>-1</sup> ; dosagem de catalisador = (2 mg do catalisador) / mL de solução a ser tratada).	28		
<b>Figura 14.</b> Resultados para a remoção de toxicidade, COT, cor e DQO de um efluente têxtil real, via reação de Fenton heterogênea, usando o óxido de ferro suportado na sepiolita como catalisador.	29		

<b>Figura 15.</b> Efeito dos parâmetros experimentais na degradação do fenol: (a) temperatura; (b) pH; (c) concentração de $H_2O_2$ .	31		
<b>Figura 16.</b> Influência das razões molares Si/Fe no catalisador Fe/MCM-41 para a remoção dos quelantes orgânicos.			
Figura 17. Reator utilizado nos testes de adsorção e catalíticos.	38		
Figura 18. Aparato experimental utilizado para a realização dos testes de adsorção e catalíticos.	39		
<b>Figura 19.</b> Difratogramas a baixo ângulo para o suporte, [Si]MCM-41, e para os catalisadores com razão molar: $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ , 10, 20, 50 e 100.	42		
<b>Figura 20.</b> Difratogramas a alto ângulo para o suporte, SiO <sub>2</sub> [MCM-41], e para os catalisadores com razão molar: SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5, 10, 20, 50 e 100.	43		
<b>Figura 21.</b> Termogramas de redução com hidrogênio à temperatura programada para o suporte, [Si]MCM-41, e para os catalisadores com razão molar: $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ , 10, 20, 50 e 100.	45		
<b>Figura 22.</b> Espectros de absorbância nas regiões UV-Vis para o suporte, [Si]MCM-41, e para os catalisadores com razão molar: $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ , 10, 20, 50 e 100.	47		
Figura 23. Isotermas de adsorção e dessorção para a [Si]MCM-41.	49		
<b>Figura 24.</b> Isotermas de adsorção e dessorção para a [Si]MCM-41 e para os catalisadores com razão molar: $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ , 10, 20, 50 e 100.	49		
<b>Figura 25.</b> Testes de adsorção para o suporte, [Si]MCM-41 ( $\bullet$ ), e para os catalisadores com razão molar: SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5 ( $\bullet$ ), 10 ( $\triangle$ ), 20 ( $\diamond$ ), 50 (×) e 100 ( $-$ ).			
<b>Figura 26.</b> Avaliação da atividade catalítica dos materiais sintetizados (razões molares: $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ ( $\blacksquare$ ), 10 ( $\triangle$ ), 20 ( $\blacklozenge$ ), 50 ( $\times$ ) e 100 ( $\frown$ ) e [Si]MCM-41 ( $\bigcirc$ )), via reação de Fenton heterogênea, na degradação do corante alaranjado de metila.	54		
Figura 27. Curva de calibração para a solução estoque de alaranjado de metila.	75		

#### LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Potencial padrão de redução de alguns oxidantes

**Tabela 2.** Degradação, mineralização (redução da demanda química de oxigênio, DQO) da solução de alaranjado de metila e quantificação da lixiviação do ferro, decorridos 20 minutos de reação, para três ciclos consecutivos de reutilização do catalisador com razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10, nas condições experimentais ótimas ([Alaranjado de metila]<sub>INICIAL</sub> = 60 mg L<sup>-1</sup>;  $[H_2O_2]_{INICIAL} = 20 \text{ mmol } L^{-1}$ ; pH = 2,93)

**Tabela 3.** Eficiência de mineralização (% de remoção de COT) e concentração<br/>de ferro lixiviado do catalisador Fe/MCM-41 – com  $O_2$ , para múltiplos ciclos de<br/>utilização na reação de foto-Fenton para a degradação de 0,3 mmol L<sup>-1</sup> de3030

**Tabela 4.** Adsorção e remoção de COT do azul de metileno (AZ), alaranjado de metila (AL) e da mistura destes corantes (AZ+AL) pelo catalisador 5% 32 FeO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41

**Tabela 5.** Dados das massas dos reagentes utilizados na impregnaçãoincipiente, razões molares ( $SiO_2/Fe_2O_3$ ) nos catalisadores obtidos e teor mássico35de Fe\_2O\_3 sobre o suporte [Si]MCM-41

**Tabela 6.** Consumos de hidrogênio (teórico e real) e grau de redução ( $\alpha$ ) de obtidos nos ensaios de redução com H<sub>2</sub> à temperatura programada 46

**Tabela 7.** Propriedades texturais dos materiais sintetizados ( $S_{BET}$ : áreasuperficial;  $V_P$ : volume de poros;  $D_P$ : tamanho dos poros)

**Tabela 8.** Número de mols de  $Fe_2O_3/g$  de [Si]MCM-41 para os materiais sintetizados 51

**Tabela 9.** Porcentagens de degradação do alaranjado de metila, via reação deFenton heterogênea, decorridos 120 minutos56

**Tabela 10.** Porcentagens de remoção de DQO, via reação de Fentonheterogênea, decorridos 120 minutos

**Tabela 11.** Valores da frequência de renovação, f, para os materiais sintetizados59

**Tabela 12.** Porcentagens de degradação e valores da frequência de renovação, f, obtidos após 120 minutos de reação, para quatro ciclos consecutivos de 60 reutilização do catalisador com razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.

vi

10

### 1. Introdução

A água, bem mais precioso do planeta, é considerada recurso renovável e essencial aos seres vivos, sendo indispensável à vida. Ela deve possuir características físicas e químicas adequadas à utilização pelos organismos e não apresentar substâncias que atribuirão efeitos deletérios aos mesmos. Atualmente, a maior parte da água encontra-se nos oceanos (97%) e uma menor parte em geleiras inacessíveis (2%), sendo que apenas 1% corresponde à parcela da água doce explorável. A contaminação desta pequena parcela é um dos maiores problemas enfrentados pela sociedade moderna (BRAGA *et al.*, 2002).

Devido ao decorrente crescimento populacional há um aumento das atividades industriais e agrícolas, que, por sua vez, proporcionam a geração de grandes quantidades de efluentes, os quais, na maioria das vezes, não recebem tratamento adequado (LEITE, 2000). Desse modo a concentração de substâncias tóxicas tem atingido 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 (YANG *et al.*, 2000).

A poluição é causada principalmente pela má destinação dos resíduos, emissão de efluentes industriais sem tratamento, falta de saneamento, desmatamento e uso irracional, fatores que vêm causando a diminuição da qualidade da água, ao passo que a demanda pela mesma torna-se cada vez maior (LEITE, 2000).

A humanidade, aos poucos, tem se conscientizado sobre a importância da preservação da água, dessa forma, as empresas têm sido cobradas quanto aos efeitos deletérios que as mesmas causam no meio ambiente, tanto pelos órgãos ambientais fiscalizadores, quanto por seus consumidores, cada vez mais exigentes por produtos sustentáveis. Portanto, as indústrias buscam efetivamente novos processos objetivando a minimização da utilização de insumos e produção de menos resíduos (KUNZ *et al.*, 2002).

Dentre as atividades industriais, grande destaque pode ser dado à indústria têxtil considerada, conforme resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), como potencialmente poluidora, principalmente em função de três fatores: elevado consumo de água no processo de beneficiamento de fibras, baixo aproveitamento dos insumos e deficiência dos processos utilizados nas rotinas de tratamento de resíduos (MELO, 2005).

A indústria têxtil é fonte geradora de grandes quantidades de efluentes contendo forte coloração e elevada carga orgânica, provenientes do processo de tingimento. A maior parte da carga orgânica é representada por agentes engomantes (amido), facilmente degradados pelos processos biológicos tradicionais. No entanto, a cor, originada por uma grande variedade de corantes reativos, tipo azo com elevado potencial carcinogênico e mutagênico, mostra-se bastante resistente à biodegradação (BRAGA *et al.*, 2002).

Quando indevidamente descartado, o efluente das indústrias têxteis destaca-se como poderoso poluidor uma vez que é capaz de degradar diretamente a qualidade ambiental, apresenta elevado pH, altas demandas química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO, respectivamente), sólidos totais dissolvidos bem como alta capacidade de difusão no meio aquático. A estrutura aromática e complexa dos corantes presentes nesse efluente é resistente à luz, à atividade biológica e a outras condições ambientais degradativas. Além de corantes, compostos orgânicos halogenados e metais pesados também são encontrados. Dessa forma, ressalta-se que os tratamentos convencionais não são efetivos para remoção da cor e toxicidade desse tipo de efluente, havendo a necessidade de testar tecnologias alternativas e eficientes, no que se refere ao controle e à prevenção da poluição, como os processos oxidativos avançados (POAs) (KAUSHIK e MALIK, 2009). Tais processos merecem destaque pela elevada capacidade de degradação em tempos relativamente curtos (CISNEROS, ESPIZONA e LITTER, 2002).

Os POAs são de grande interesse para aplicações no tratamento e pré-tratamento de compostos não biodegradáveis em águas e solos contaminados, pois podem converter a matéria orgânica em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, ou no caso de pré-tratamentos, torna-os biodegradáveis. Esses processos baseiam-se na produção de radicais livres, principalmente <sup>•</sup>OH, agente altamente reativo e oxidante ( $E^0 = 2,81$  V), que atacam indistintamente todas as moléculas presentes em solução. Eles são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, nos quais os radicais hidroxila podem ser gerados com ou sem irradiação ultravioleta (OPPENLANDER, 2003).

Um dos POAs mais promissores consiste na degradação catalítica em meio ácido do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) por íons Fe<sup>2+</sup>, conforme a Equação 1, conhecida como reação de Fenton. No entanto, o Fe<sup>3+</sup> é mais conveniente de ser usado por ser mais

abundante e ter menor custo. Porém, uma desvantagem da sua utilização refere-se ao fato de que a reação de Fenton torna-se mais lenta, segundo a Equação 2 (AGUIAR *et al.*, 2007).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH \qquad k = 40-80 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
 (1)

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+$$
  $k = 9.1x10^{-7} L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (2)

Os processos de tratamento utilizando reações de Fenton têm se apresentado como promissores para degradação de grande variedade de compostos orgânicos (PARSONS, 2004). Recentemente, a tentativa de aplicar catalisadores sólidos na reação de Fenton, também designada Fenton heterogênea, tem ganhado destaque na comunidade científica (COSTA *et al.*, 2008; LYU, ZHANG e HU, 2015; PLIEGO *et al.*, 2015). A reação de Fenton heterogênea tem provado ser eficaz no tratamento de efluentes industriais contendo poluentes orgânicos não biodegradáveis. Além disso, este processo tem numerosas vantagens sobre a reação de Fenton em catálise homogênea, podendo-se destacar a não geração de lamas, a fácil separação do catalisador a partir da corrente tratada e a possibilidade de reaproveitamento do mesmo diminuindo, assim, os custos operacionais (BAUTISTA *et al.*, 2008; GARRIDO-RAMIREZ, THENG e MORA, 2010).

Nesse contexto, considerando a relevância da criação de uma alternativa ao tratamento de efluentes das indústrias têxteis, este trabalho teve como objetivo geral: avaliar a atividade catalítica de materiais mesoporosos de silício do tipo MCM-41 impregnados com diferentes teores de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[Si]MCM-41) na reação de Fenton heterogênea para a degradação da molécula modelo: o corante alaranjado de metila. Os objetivos específicos do presente trabalho consistiram em:

- ✓ Preparar o suporte de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 ([Si]MCM-41), segundo a metodologia proposta por Grün e colaboradores (1999);
- ✓ Realizar a impregnação incipiente do nitrato de ferro III (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) sobre a [Si]MCM-41 para obtenção de cinco catalisadores com razões molares SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5, 10, 20, 50 e 100;
- Avaliar as características do suporte e dos catalisadores sintetizados através das seguintes técnicas: difratometria de raios X (DRX), redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>), espectroscopia de reflectância difusa nas

regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis), adsorção e dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>);

- Determinar a contribuição da adsorção para a remoção do corante alaranjado de metila do meio reacional;
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais sintetizados na degradação do corante alaranjado de metila via reação de Fenton heterogênea.

### 2. Revisão Bibliográfica

#### 2.1. Efluente da indústria têxtil e corantes

Dentre as várias fontes de contaminação dos recursos hídricos destaca-se o setor industrial, em razão do elevado consumo de água e da consequente geração de grandes volumes de resíduos (COLPINI *et al.*, 2008). Neste 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 m<sup>3</sup> por tonelada de produto (ROBINSON *et al.*, 2001; CHACÓN *et al.*, 2006).

Nas últimas décadas, o número de indústrias têxteis cresceu substancialmente, produzindo volumes significativos de efluentes líquidos. Esses efluentes são compostos, geralmente, por corantes orgânicos sintéticos e por uma série de outros aditivos químicos que, além do aspecto indesejável da cor, podem ser potencialmente tóxicos ao meio ambiente (PRADHAN *et al.*, 2013).

Corantes orgânicos sintéticos constituem uma importante classe de compostos químicos. Na indústria, são largamente utilizados nos mais variados setores, tais como têxtil, impressão, farmacêutico, cosmético, dentre outros (SHEN *et al.*, 2008). Uma das características fundamentais dos corantes é a estabilidade de suas moléculas, sendo importante para a permanência das cores nos tecidos. 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 tratamento de tal efluente por possuírem origem sintética e estruturas aromáticas complexas (ANTONELLI *et al.*, 2004).

Existe uma vasta variedade de corantes no mercado para diversas aplicações os quais podem ser classificados, de acordo com a sua estrutura química, como corantes azo, metano triaril, de antraquinona, de ftalocianina e heterocíclicos. Eles podem também ser caracterizados de acordo com o seu método de aplicação como corantes reativos, diretos, ácidos, dispersos e catiônicos. Efluentes da indústria têxtil geralmente contêm alta concentração de produtos químicos orgânicos e inorgânicos e são caracterizados por elevada demanda química de oxigênio (DQO) e altos valores de carbono orgânico total (COT) bem como fortes cores (NIDHEESH, GANDHIMATHI e

RAMESH, 2013). 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, descascamento, 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). Em relação aos processos biológicos, muitas vezes, esses compostos não são biodegradáveis. Os efluentes destas indústrias tornam-se, então, um grande problema ambiental por apresentarem difíceis condições de remoção a partir de solução aquosa, e, por isso, tem um grande potencial de exploração quanto aos seus tratamentos no campo de engenharia química e ambiental (NIDHEESH, GANDHIMATHI e RAMESH, 2013).

O descarte de efluentes, contendo corantes, em corpos hídricos é uma considerável fonte de poluição estética e de eutrofização, podendo originar subprodutos perigosos através de reações de oxidação, hidrólise, ou outras reações químicas que ocorrem na fase aquosa. Deve ser notado também que corantes apresentam efeitos tóxicos, reduzem a penetração de luz nas águas contaminadas e podem prejudicar o metabolismo de diversos animais (SHEN *et al.*, 2008). Ressalta-se que algumas classes de corantes, como os do tipo azo e seus subprodutos, tais como as aminas aromáticas, apresentam maior toxidade, podendo ser carcinogênicos e/ou mutagênicos. Desse modo torna-se de extrema importância o tratamento de águas residuárias contendo corantes antes de suas disposições em corpos receptores (OZTÜRK e ABDULLAH, 2006; SHI *et al.*, 2007; DAMASCENO, 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 cita-se como exemplo o corante utilizado como molécula modelo do presente estudo: o alaranjado de metila, cuja estrutura química encontra-se ilustrada na Figura 1 (PAIVA *et al.*, 2005).



Figura 1. Estrutura química do azocorante alaranjado de metila.

#### 2.2. Processos de tratamentos de efluentes

Os efluentes, também designados águas residuárias, passam por determinado tratamento com vistas à qualidade requerida aos mesmos no final do processo e levando-se em consideração suas características físicas, químicas e microbiológicas. Tais efluentes podem ser tratados a fim de serem reutilizados no processo industrial, por exemplo, para fins consuntivos ou não-consuntivos ou mesmo para que suas características sejam adequadas ao descarte em corpos receptores (rios, lagos, oceanos), conforme esquema ilustrado na Figura 2 (RITTMANN e MCCARTY, 2001; MESQUITA, 2013).



**Figura 2.** Esquema ilustrativo do processo de tratamento de efluentes. (FONTE: MESQUITA, 2013)

O tratamento de efluentes se faz necessário devido a diversos motivos, dentre os quais se citam: a necessidade de diminuição da captação em cursos d'água leva à

reutilização da água residuária tratada; redução da toxicidade dos mesmos; o atendimento aos limites de emissão especificados pela legislação e para a obtenção de certificações; a proteção de solos e cursos d'água (RITTMANN e MCCARTY, 2001; TCHOBANOGLOUS e BURTON, 2003).

De acordo com o uso previsto, a remediação de efluentes pode ser feita em diferentes etapas sequenciais, dentre as quais se têm: a preliminar e os tratamentos primário, secundário e terciário. O pré-tratamento objetiva a remoção de sólidos grosseiros e areia adotando como principais dispositivos o sistema de gradeamento, os desarenadores, os medidores de vazão e, às vezes, os tanques de equalização. No tratamento primário são removidos sólidos em suspensão sedimentáveis e os flutuantes, utilizando-se os decantadores e os tanques sépticos (decanto-digestores). Já no secundário grande parte da matéria orgânica dissolvida, ou suspensa, ainda presente, será eliminada através de sistemas biológicos aeróbios ou anaeróbios, tais como, sistemas de lagoas de estabilização e de lodos ativados, dos processos de disposição sobre o solo, dos reatores anaeróbios ou aeróbios com biofilmes. O tratamento terciário, também designado como avançado, se faz necessário na presença de contaminantes refratários dissolvidos ainda presentes e pode ser exemplificado pelas técnicas de eletrodiálise, osmose reversa, microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, esterilização por UV e POAs (VON SPERLING, 2005; VESILIND e MORGAN, 2011).

No caso de efluentes provenientes da indústria têxtil, o tratamento terciário se faz necessário devido ao caráter marcadamente tóxico e recalcitrante dos poluentes que o compõem, ou seja, há uma limitação de técnicas convencionais, tais como floculação, sedimentação, tratamento biológico, na remediação dos contaminantes. Nesse contexto, os POAs são bem vistos por serem técnicas destrutivas com elevada eficiência de remoção de compostos recalcitrantes (VON SPERLING, 2005).

#### 2.3. Processos oxidativos avançados (POAs)

Os POAs são considerados limpos, não seletivos e responsáveis por destruir compostos nas fases líquida, gasosa e adsorvidos em matrizes sólidas. Eles 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 ocorre através de processos químicos que produzem alterações na estrutura dos poluentes e envolvem a geração de radicais hidroxila (<sup>•</sup>OH)

como um oxidante primário (HUA e HOFFMANN, 1997; TARR, 2003). O radical hidroxila apresenta, depois do flúor, o maior potencial padrão de redução. Estes radicais são muito reativos, atacam a maior parte das moléculas orgânicas e não apresentam seletividade (SKOUMAL *et al.*, 2006; ROSENFELDT *et al.*, 2007), reagem com a maioria dos compostos orgânicos com valores de taxas de difusão próximas (ARANTES e MILAGRES, 2007).

Nos últimos anos, os processos de oxidação avançada têm sido intensamente investigados e são adotados no tratamento de águas superficiais, subterrâneas, residuárias e de solos contaminados. Eles destacam-se como solução potencial na remediação de efluentes têxteis, pois tratamentos convencionais, como citado anteriormente, não são capazes de remover cor e alguns compostos orgânicos presentes nos mesmos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os POAs já são uma realidade na Europa e na América do Norte, locais nos quais já deixa o rol das denominadas tecnologias emergentes para se firmar entre as convencionais e mostram-se como uma alternativa viável quando: a matriz contaminada apresenta elevada concentração orgânica; os contaminantes não são passíveis à biodegradação; os tratamentos convencionais não são possíveis ou adequados, por exemplo, no caso quando estão presentes compostos tóxicos, recalcitrantes, misturas complexas e/ou muito concentradas (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Dentre as vantagens desse processo, destacam-se (TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

- A mineralização do contaminante;
- A transformação de produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- A possibilidade de combinação com outros processos;
- A melhoria nas qualidades organolépticas da amostra tratada;
- O menor consumo de energia quando comparado à incineração;
- A possibilidade de tratamento *in situ*;
- A não geração de lama ou lodo.

E como desvantagens podem ser citadas (TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

- Em alguns casos podem ser formados subprodutos tóxicos;
- Às vezes demandam grandes tempos de reação;
- o Apresentam custos mais elevados quando comparados aos processos biológicos;
- Demandam o uso de produtos químicos e determinados equipamentos, tais como bombas dosadoras e fotorreatores;

 A presença de sólidos no efluente pode reduzir significativamente a eficiência do tratamento.

A Tabela 1 apresenta os dados de diversos reagentes químicos com elevado potencial padrão de redução e alguns destes podem ser utilizados como agentes oxidantes (KURBUS *et al.*, 2003).

Agente oxidante	Potencial padrão de redução (V)
Flúor, F <sub>2</sub>	+3,03
Radical hidroxila, <sup>•</sup> OH	+2,81
Peróxido de hidrogênio, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+1,77
Permanganato, MnO <sub>4</sub> -	+1,67
Hipoclorito, ClO <sub>4</sub> -	+1,43
Radical hidroperoxila, HO <sub>2</sub> •	+1,42
Cloro, Cl <sub>2</sub>	+1,36
Oxigênio, O <sub>2</sub>	+1,23
	(FONTE: KURBUS et al., 2003

Tabela 1. Potencial padrão de redução de alguns oxidantes

Os sistemas adotados nos POAs são classificados em homogêneos e heterogêneos. Nos primeiros inexistem catalisadores na forma sólida e a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos distintos: fotólise direta com ultravioleta (UV), no qual a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do contaminante; geração de radical hidroxila (associada à presença de oxidantes fortes, como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>) que tem alto poder oxidante, vida curta e é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. No caso de sistemas heterogêneos são utilizados catalisadores sólidos, substâncias que aumentam a velocidade de reação a fim de se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química (KURBUS *et al.*, 2003; TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Algumas vantagens estão associadas ao uso destes últimos, dentre as quais podem ser citadas: a menor contaminação dos produtos, a facilidade de separação do catalisador do meio reacional e a possibilidade de reaproveitamento do mesmo (FABIANO, 2010).

Dentre os POAs podem-se citar o processo Fenton, a fotocatálise heterogênea, foto-Fenton, fotólise, dentre outros. Alguns destes encontram-se esquematizados na Figura 3.



Figura 3. Esquema representativo simplificado dos processos oxidativos avançados para a mineralização da matéria orgânica. (FONTE: BOTTREL, 2012)

Um fator importante nas reações de degradação envolvidas nos POAs é, não apenas o desaparecimento dos principais contaminantes, mas a conversão de carbono orgânico em carbono inorgânico na forma de CO<sub>2</sub> a fim de assegurar que tanto o contaminante quanto quaisquer subprodutos formados tenham sido degradados. A degradação parcial é aceita se o produto final for inócuo (GÁLVEZ *et al.*, 2001). Assim o seu monitoramento pode ser feito através de várias análises, conforme o objetivo, a necessidade e até mesmo a estrutura disponível, as mais importantes são (TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

- DQO e DBO Parâmetros que quantificam o oxigênio necessário à oxidação da matéria orgânica e inorgânica contidas em uma amostra química e biologicamente tratável, respectivamente.
- COT (carbono orgânico total) Parâmetro definido como a soma de todos os carbonos ligados organicamente em espécies dissolvidas e não dissolvidas. Este parâmetro não fornece uma indicação qualitativa, mas quantitativa em relação à mineralização dos compostos orgânicos presentes.
- OD (oxigênio dissolvido) Responsável por medir o oxigênio dissolvido presente.
- Produtos inorgânicos Identificáveis pela medida do pH e das concentrações de íons inorgânicos, como cloreto, nitrato, nitrito, fosfato, sulfato, entre outros, que resultam da eliminação ou oxidação dos heteroátomos presentes na amostra.
- Toxicidade Indica a eficiência do tratamento em relação aos efeitos nocivos do produto que foi gerado no meio reacional com a degradação.

- Subprodutos Quando objetiva-se determinar os compostos que estão sendo formados como subprodutos da reação, podem ser utilizadas técnicas de espectroscopia de infravermelho (CARR e BAIRD, 2000), cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas, cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons, cromatografia iônica e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (MASCOLO *et al.*, 2001).
- Peróxido de hidrogênio Para monitorar a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> já existe uma série de produtos comerciais disponíveis no mercado, entre eles, fitas colorimétricas, kits para serem usados como fotômetros e medidores automáticos para serem colocados em linha, por exemplo.
- Desinfecção Para monitorar a desinfecção podem ser feitas determinações como contagem de bactérias na amostra bruta e na tratada.
- Ozônio Para monitorar a presença de ozônio pode-se citar o trabalho de Yates e Stenstrom (2000), que comparam a determinação de ozônio com os métodos gravimétrico e volumétrico e o trabalho de Kunz e colaboradores (1999) que determinam ozônio espectrofotometricamente a 258 nm.
- Radiação ultravioleta A radiação UV é um parâmetro de extrema importância nos processos fotomediados, entretanto, as lâmpadas utilizadas têm uma vida útil que deve ser considerada.

Dentre os sistemas anteriormente apresentados será dada ênfase no heterogêneo, sem irradiação, que utiliza como catalisador o óxido de ferro suportado em sílica mesoporosa do tipo MCM-41 e peróxido de hidrogênio como reagente para formação de radicais hidroxila em meio reacional ácido. Diante dessas condições tem-se a ocorrência da reação de Fenton heterogênea (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

#### 2.4. Reação de Fenton

Há mais de um século, a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton (FENTON, 1894 apud SANTANA e REIS, 2014). Quarenta anos após a primeira observação do que seria a chamada "reação de Fenton", Equação 1, foi proposto que o radical hidroxila é a espécie oxidante nesse sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro (HABER e WEISS, 1934 apud SANTANA e REIS, 2014).

Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado é capaz de oxidar outro íon Fe<sup>2+</sup>, como na Equação 3:

$$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH \qquad k = 3,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
 (3)

É importante salientar que as espécies de ferro em solução aquosa (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) existem como aqua-complexos. No entanto, para simplificação do texto, foram omitidas as águas de hidratação nas reações representadas (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Os íons férricos formados podem decompor  $H_2O_2$  cataliticamente em  $H_2O$  e  $O_2$ , cujos passos são dependentes do pH como mostrado nas Equações 4 a 8, formando também íons ferrosos e radicais. As constantes de velocidade foram determinadas por diferentes autores (RIGG, TAYLOR e WEISS, 1988):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 = FeOOH^{2+} + H^+ \qquad k = 0,001-0,01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
 (4)

$$FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet}$$
(5)

$$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-}$$
  $k = 1,3 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (6)

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$$
  $k = 1,2 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (7)

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2{}^{\bullet} + H_2O$$
  $k = 2.7 \text{ x } 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (8)

Como pode ser visto na Equação 8, o  $H_2O_2$  pode também atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub>•), o qual apresenta um menor potencial de redução (E<sup>0</sup> = 1,42 V) que o •OH, prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pois neste caso, a concentração de Fe<sup>2+</sup> no meio é baixa em relação àquela de Fe<sup>3+</sup>, uma vez que a reação entre Fe<sup>3+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 2) é muito mais lenta que a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de Fe<sup>2+</sup> (Equação 1). O efeito prejudicial do excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 deste reagente (PATERLINI e NOGUEIRA, 2005; TORRADES *et al.*, 2003).

Somente após quase um século do primeiro trabalho envolvendo a reação de Fenton, esta começou a ser aplicada na oxidação de contaminantes orgânicos presentes em águas, efluentes e solo. Um dos primeiros trabalhos que descreveu a oxidação de compostos orgânicos visando o tratamento de águas por reação de Fenton foi de Barbeni e colaboradores (1987), no qual foi estudada a degradação de clorofenóis. A potencialidade do processo para o tratamento de efluentes foi mais tarde enfatizada por Bigda (1995) devido à simplicidade de sua aplicação, uma vez que a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de compostos. Além disso, o ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (O'NEILL, 1995). Desde então, um grande número de trabalhos tem demonstrado a aplicabilidade do sistema  $H_2O_2$  e sais ferrosos para a degradação de diferentes compostos orgânicos.

Dentre os trabalhos acima citados, exemplifica-se a utilização de reagentes Fenton, com sucesso, na degradação de diversos tipos de compostos presentes em efluentes, como clorofenóis (KWON *et al.*, 1999), surfactantes (LIN, LIN e LEU, 1999), na oxidação de resíduo de lixiviação e aterro (KANG e HWANG, 2000) e na degradação de corantes, onde se mostrou mais vantajoso que o hipoclorito, ozônio e processo eletroquímico (SZPYRKOWICZ, JUZZOLINO e KAUL, 2001).

Após os processos de tratamento por reagentes Fenton, os produtos de oxidação são, geralmente, compostos de baixa massa molecular, ou seja, tais processos podem ser usados apenas para aumentar a biodegradabilidade do contaminante, visando um posterior tratamento biológico (KITIS *et al.*, 2000; ZHU, YANG e WANG, 2001). Em outras instâncias, os compostos orgânicos são reduzidos a dióxido de carbono, água e matérias inorgânicas (RODRÍGUEZ *et al.*, 2010). No trabalho de Devi e colaboradores (2010) foi proposto um possível mecanismo de degradação do azocorante alaranjado de metila pelos radicais gerados no meio reacional por reagentes Fenton (Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), como ilustrado na Figura 4. Decorridos duas horas e meia de reação a completa degradação do alaranjado de metila foi constatada pela formação de CO<sub>2</sub>.

Este mecanismo foi proposto pelo monitoramento dos produtos gerados com o decorrer da reação, utilizando um cromatógrafo a gás com detector de massas e também pelos resultados obtidos na técnica de espectroscopia nas regiões UV-Vis. Inicialmente, foram perceptíveis dois picos que correspondem à formação da 4-hidroxi-N,N-dimetilanilina (1) e do ácido 4-hidroxibenzenosulfônico (2), demonstrando que a degradação do azocorante se inicia através da ruptura da ligação azo pelo ataque de radicais hidroxila. Decorridos 90 minutos de reação os picos formados foram atribuídos à presença de fenol (3) e da hidroquinona (4). A formação desses intermediários pode ser explicada da seguinte maneira: (i) o fenol é formado devido à perda do substituinte N,N-dimetil da amina secundária; (ii) o ácido 4-hidroxibenzenosulfônico, pela perda do grupo sulfonato e subsequente hidroxilação, pode resultar na formação da hidroquinona;

(iii) a hidroquinona pode ser oxidada à p-quinona (6) na presença de oxigênio atmosférico. Após duas horas e meia, foi evidenciado um pico que indica a formação de benzeno (5). A desidroxilação do fenol, do 1,4-dihidroxibenzeno e a perda do grupo –  $SO_3H$  no ácido benzenosulfônico podem resultar na formação do benzeno. A completa degradação do alaranjado de metila foi confirmada por um pico correspondente à formação de  $CO_2$  (DEVI *et al.*, 2010).



Figura 4. Mecanismo provável de degradação do azocorante alaranjado de metila por reagentes Fenton. (FONTE: DEVI *et al.*, 2010)

A utilização de reagentes Fenton em sistemas homogêneos já está em uso para purificação de águas residuais industriais, porém prevê um passo adicional que é a retirada dos sais de ferro formados. Isso ocorre porque, durante este processo de oxidação, é formada uma quantidade de flocos de vários tamanhos, compostos por complexos formados pela reação de hidrólise do ferro (LIN, LIN e LEU, 1999).

Nos últimos anos tem sido proposta a utilização de catalisadores a base de ferro em fase sólida, devido à redução das operações de separação envolvidas, à reutilização dos mesmos e à capacidade de degradar totalmente compostos orgânicos à temperatura ambiente, representando grande economia para os processos industriais e ainda pela redução do impacto ambiental decorrente dos rejeitos líquidos. Devido a estas vantagens, estudos têm sido realizados no desenvolvimento de catalisadores contendo íons ferro para o processo de catálise heterogênea baseada no processo Fenton (RODRÍGUEZ *et al.*, 2008; PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011). Os catalisadores que podem ser empregados em sistemas heterogêneos são, normalmente, óxidos de ferro puros ou impregnados em matrizes sólidas. Para impregnação de uma fase ativa, inúmeros materiais são utilizados como suporte: zeólitas, argilas, alumina, sílica, nióbia e diversos tipos de materiais carbonáceos (GONÇALVES *et al.*, 2009).

De maneira similar à reação de Fenton clássica, o processo Fenton heterogêneo consiste na reação entre  $H_2O_2$  e óxidos de ferro normalmente suportados em uma matriz sólida para produzir espécies altamente oxidantes, conforme esquema ilustrado na Figura 5.



Figura 5. Mecanismo de reação para o processo Fenton heterogêneo, na degradação de um composto aromático. (FONTE: PLIEGO *et al.*, 2015)

Conforme Figura 5, os sítios ativos de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  serão responsáveis por degradar o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para consequente formação dos radicais •OH e HO<sub>2</sub>•, respectivamente. Dependendo da capacidade de adsorção do suporte, o mecanismo de reação se inicia com a adsorção do poluente orgânico sobre sua superfície e este será degradado pelos radicais formados no meio reacional. No caso da aplicabilidade da reação de Fenton heterogênea na degradação de compostos aromáticos, ácidos carboxílicos são subprodutos comuns da reação e eles podem formar complexos com o ferro os quais inibem a reação de degradação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e são os principais responsáveis pela perda da atividade catalítica deste metal (Figura 5) (PLIEGO *et al.*, 2015).

Os processos Fenton constituem uma poderosa ferramenta para a remoção de corantes no que diz respeito ao tratamento de águas residuais. Diferentes tipos de reatores têm sido utilizados para esta finalidade, conforme exemplificado nas Figuras 6 e 7.



Figura 6. Diagrama representativo do aparato experimental utilizado no tratamento de águas residuais contendo um corante azo por processo Fenton, em um reator contínuo de leito preenchido com carvão ativado. (FONTE: MESQUITA *et al.*, 2012)

Os sistemas Fenton heterogêneos têm sido aplicados com sucesso para o tratamento de efluentes reais (PLIEGO *et al.*, 2015). Conforme ilustrado na Figura 7, Karthikeyan e colaboradores (2011) usaram carbono ativado mesoporoso (CAM) e sais de ferro como catalisadores para oxidação de um efluente têxtil real. Os autores observaram uma substancial remoção dos poluentes presentes no efluente em baixas

concentrações de reagentes Fenton (Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) utilizando um sistema integrado: A – Reator de oxidação por sistema Fenton homogêneo e B – Reator de oxidação por sistema Fenton heterogêneo.



Figura 7. Diagrama esquemático de um sistema integrado para oxidação de um efluente têxtil real: A – Reator de oxidação por sistema Fenton homogêneo e B – Reator de oxidação por sistema Fenton heterogêneo. (FONTE: KARTHIKEYAN et al., 2011)

O tratamento de chorume, proveniente de aterros sanitários, por processos Fenton heterogêneos também tem sido amplamente investigado por diversos autores visto que grande parte dos poluentes presentes neste efluente não são passíveis de degradação por processos convencionais, tal como por processos biológicos (PLIEGO *et al.*, 2015). Rocha e colaboradores (2011) investigaram diferentes processos heterogêneos (TiO<sub>2</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) e homogêneos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), na presença de radiação solar, para o tratamento do chorume bruto. O processo foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) mostrou-se mais eficiente do que os processos fotocatalícos heterogêneos (TiO<sub>2</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) ou homogêneo (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), apresentando uma taxa inicial de reação 20 vezes mais alta e ocasionando uma mineralização quase completa dos poluentes presentes no efluente.

Efluentes das indústrias de cosméticos, caracterizados por uma alta demanda química de oxigênio (DQO) e baixa biodegradabilidade, são também bons candidatos a serem tratados por sistemas Fenton. Atualmente, esses efluentes são majoritariamente tratados pela técnica de coagulação acoplada à floculação e pela oxidação biológica. Apesar disso, devido às exigências impostas por uma legislação ambiental mais rigorosa em relação à disposição de resíduos e à presença de compostos tóxicos e refratários após o pré-tratamento físico-químico, o desenvolvimento de novas tecnologias para um tratamento eficiente desse efluente faz-se necessário (PLIEGO *et al.*, 2015). Bautista e colaboradores (2010a, 2010b, 2011) estudaram a aplicação de catalisadores de Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a oxidação de um efluente proveniente de uma indústria de cosméticos que havia passado pelas etapas de tratamento por coagulação e floculação. Uma substancial melhoria na biodegradabilidade foi observada após o tratamento pela aplicação da reação de Fenton heterogênea e o efluente apresentou um valor de DQO que estava dentro dos limites permitidos para sua descarga no sistema de esgoto municipal. Os autores chegaram à conclusão de que este processo poderia ser efetivamente aplicado como uma técnica única no tratamento deste resíduo ou ser utilizado como um pré-tratamento responsável por aumentar a biodegradabilidade dos poluentes presentes no efluente. O catalisador de Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou elevada estabilidade após vários ciclos consecutivos de reação e baixa lixiviação do ferro.

Ressalta-se que todos estes processos envolvendo reagentes Fenton (Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) são bastante dependentes das condições de reação, tais como: pH do meio, das concentrações do catalisador, do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, do corante, bem como da temperatura do meio reacional. Não existe um valor ideal para estes parâmetros em todos os processos, sendo necessário, para cada caso, testar e avaliar as condições ótimas de operação.

#### 2.5. 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.

A seletividade das peneiras moleculares pode ser usada para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas e indesejáveis. Dentre as seletividades que estas podem apresentar citam-se (LUNA e SCHUCHARDT, 2001):

 Seletividade de reagente: dos diferentes substratos, apenas os reagentes que conseguem penetrar no sistema poroso são transformados.

- Seletividade de produtos: dos diferentes produtos que podem ser formados, somente os que podem sair do sistema poroso são obtidos.
- Seletividade ao estado de transição: o espaço oferecido nas cavidades do catalisador permite apenas certas conformações do estado de transição e, portanto, somente os produtos que resultam desse estado de transição são formados.

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1972), esses materiais porosos podem ser classificados pelo diâmetro dos poros (Dp):

- Peneiras moleculares microporosas:  $Dp \le 2 nm$ ;
- Peneiras moleculares mesoporosas:  $2 \text{ nm} < \text{Dp} \le 50 \text{ nm}$ ;
- $\circ$  Peneiras moleculares macroporosas: Dp > 50 nm.

Como exemplo de peneiras moleculares microporosas tem-se as zeólitas, as quais são compostas por átomos de alumínio e silício (aluminossilicatos). Esses materiais são atrativos para a catálise e para inúmeras outras aplicações, devido, principalmente, à combinação de um arranjo cristalino estável, com configuração regular de microporos de dimensões bem definidas e pela possibilidade de modelar propriedades superficiais (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Apesar das zeólitas serem usadas amplamente em reações catalíticas, a presença exclusiva de microporos com diâmetros na faixa de 0,4 a 1,2 nm, nesses sólidos, impõe limitações significativas para a ocorrência de reações que envolvam reagentes ou produtos volumosos, que não podem difundir nos seus microporos. São considerados reagentes ou produtos volumosos as moléculas com diâmetro cinético superior ao diâmetro médio dos microporos das zeólitas. De fato, se a zeólita pode, em princípio, transformar um dado reagente em um produto desejável com uma velocidade de reação superior à velocidade de difusão dos reagentes e produtos nos seus poros, então a velocidade da reação global será limitada pela taxa de difusão. Portanto, a reação ocorrerá sob regime de controle de difusão. Devido a essa limitação, consideráveis esforços têm sido feitos para tentar desenvolver materiais com diâmetros de poros na região dos mesoporos (GRECCO, RANGEL e URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

A principal diferença entre os materiais mesoporosos e as zeólitas consiste no ordenamento da estrutura resultante. Nas estruturas zeolíticas, os tetraedros TO<sub>4</sub> (T = Si, Al) estão espacialmente ordenados e, portanto, é possível criar uma estrutura cristalina a partir da repetição no espaço de uma unidade elementar, denominada célula unitária. Nos materiais mesoporosos, não é possível definir uma célula unitária e nem as

posições cristalográficas. A única organização é a geometria tetraédrica dos átomos T. A partir da unidade TO<sub>4</sub> não existe um arranjo definido de átomos. Esses materiais, portanto, possuem paredes amorfas (MASCARENHAS, OLIVEIRA e PASTORE, 2001). Desta forma, os materiais mesoporosos apresentam apenas um ordenamento dos mesoporos de longo alcance, enquanto que as zeólitas possuem uma organização de curto alcance, característica de materiais cristalinos (GRECCO, RANGEL e URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

#### 2.6. Família M41S

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), constituída pelos seguintes materiais, também descritos na Figura 8:

- MCM-41: possui um arranjo mesoporoso hexagonal, com sistema de poros unidimensional.
- MCM-48: possui um arranjo mesoporoso cúbico com canais interconectados e sistema de poros tridimensional.
- MCM-50: possui um arranjo mesoporoso lamelar constituído por dupla camada de surfactante alternada por camadas de sílica, com sistema de poros bidimensional.

Os materiais M41S, diferente das zeólitas, possuem as paredes amorfas, já que os átomos que constituem a parede inorgânica não possuem uma distribuição regular no espaço. A ordenação do material é devido ao arranjo dos poros (ØYE, SJÖBLOMA e STÖCKER, 2001). A Figura 8 ilustra um esquema representativo do arranjo mesoporoso dos sólidos da família M41S bem como seus respectivos difratogramas de raios X, com os índices de Miller e as distâncias interplanares.



**Figura 8.** Esquema representativo dos materiais M41S e seus respectivos difratogramas de raios X, com os índices de Miller e as distâncias interplanares a) MCM-41; b) MCM-48 e c) MCM-50. (FONTE: BECK *et al.*, 1992; BEHRENS *et al.*, 1997; GRECCO, RANGEL e

URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013)

Particularmente, a MCM-41 e a MCM-48 são peneiras moleculares mesoporosas que possuem sistema de poros ordenados de diâmetro ajustável entre 1,5 e 10 nm (BECK *et al.*, 1992; ØYE, SJÖBLOMA e STÖCKER, 2000) que podem ser modificados dependendo do tamanho da cadeia do direcionador (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) (BEHRENS *et al.*, 1997; BLIN e SU, 2002), por adição de agentes expansores (BECK *et al.*, 1992; BEHRENS *et al.* 1997) ou por variação no tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico (ØYE, SJÖBLOMA e STÖCKER, 2000; BLIN e SU, 2002).

Outras interessantes propriedades físicas desses materiais são a elevada área superficial, maior que 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, volume de poros em torno de 1,3 mL g<sup>-1</sup> e alta estabilidade térmica, que possibilita diversas aplicações em catálise (GRÜN et al., 1999). A MCM-41, a qual será objeto de estudo do presente trabalho, vem sendo utilizada em diversas reações que apresentam perspectiva de aplicação industrial: acilação, alquilação, rearranjo de Beckmann, ligação C-C (Diels-Alder, Heck, Pauson-Khand), epoxidação, esterificação, hidrodesulfurização, remoção de NOx. craqueamento, hidrocraqueamento, entre outros. Adicionalmente, estudos indicam a viabilidade da utilização de misturas de MCM-41 e Zeólita Y no craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) (DIAS, 2015). 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).

A síntese dos materiais M41S ocorre em meio aquoso e, geralmente, envolve os seguintes reagentes (FABIANO, 2010):

- *Fonte de silício*: sua função é servir como unidades de construção das paredes do material mesoporoso. São descritas na literatura várias fontes: sílica pirolisada (Aerosil), ortossilicato de tetraetila (TEOS), silicato de sódio (27% SiO<sub>2</sub> em 14% NaOH), Cab-o-Sil, silicato de tetrametilamônio, sílica coloidal, entre outras.
- Surfactante: tem a função de direcionar a formação da estrutura dos mesoporos. A fonte de surfactante comumente empregada é o cetiltrimetilamônio. Entretanto, a cadeia do surfactante (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>), pode ser variável de 6 ≤ n ≤ 20.
- *Fonte de OH*<sup>-</sup>: podem ser várias bases orgânicas ou inorgânicas. Podem ser: hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) (CHENG, PARK e KLINOWSKI, 1997); NaOH (DOYLE, AHMED e HODNET, 2006); NH<sub>4</sub>OH (CAI *et al.*, 1999). O controle do pH é muito importante, pois está relacionado à

solubilização da sílica e ao comportamento das espécies em solução (KRUK, JARONIEC e SAYARI, 1999).

Segundo Beck e colaboradores (1992), a MCM-41 pode ser sintetizada com diâmetro de poros entre 15 e 100 Å, dependendo do tipo de surfactante utilizado em sua síntese. 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 tem levado à produção de materiais mesoporosos com poros uniformes e estrutura definida (ROTH e VARTULI, 2005). 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<sub>ads</sub>) no equilíbrio em função da pressão parcial (P/P<sub>0</sub>), para uma temperatura constante. A maioria das isotermas de adsorção pode ser agrupada em seis tipos característicos segundo a IUPAC (1972). Para materiais da família M41S serão encontradas isotermas do tipo IV (Figura 9), as quais são as mais frequentes em catalisadores heterogêneos, representando a adsorção em multicamadas e a condensação capilar em materiais mesoporosos (SCHMAL, 2011).



**Figura 9.** Isoterma de adsorção do tipo IV segundo a classificação da IUPAC (1972). (FONTE: TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001)

O processo de formação da estrutura mesoporosa da MCM-41 tem sido explicado através de dois mecanismos propostos, como ilustrado na Figura 10 (GRECCO, RANGEL e URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013; BECK *et al.*, 1992). O primeiro deles evidencia a formação de cilindros micelares de surfactante que se agrupam em um arranjo hexagonal para formação do silicato, já o segundo propõe a

formação direta desta estrutura. O silicato ao passar por calcinação formará a sílica mesoporosa do tipo MCM-41. Sabe-se que esse material pode ser utilizado como suporte para vários catalisadores, sobretudo metais, tais como ferro, cobre, cobalto, platina, titânio.



Figura 10. Esquema ilustrativo mostrando os caminhos mecanísticos possíveis de formação da MCM-41: (1) fase cristal líquido forma-se inicialmente; (2) os ânions silicato interagem inicialmente com as micelas do surfactante.
 (FONTE: GRECCO, RANGEL e URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013; BECK *et al.*, 1992)

### 2.7. Aplicabilidade da MCM-41 na reação de Fenton

Conforme mencionado, os catalisadores que podem ser empregados em sistemas Fenton heterogêneos são, normalmente, óxidos de ferro puros ou impregnados em matrizes sólidas. Alguns pontos favoráveis ao uso destes últimos são: os suportes normalmente apresentam elevadas estabilidades térmica e mecânica, o que garante uma maior estabilidade dos catalisadores, evitando, deste modo, a sinterização pela ação da temperatura; alta área superficial possibilitando uma distribuição mais uniforme da fase ativa no meio, característica de extrema importância para o caso em que se têm fases ativas de alto custo; devido às interações metal-suporte, materiais suportados podem
apresentar atividades catalíticas superiores em relação à fase ativa pura (MARQUES *et al.*, 1998; BARROCO, 2009).

Para impregnação de uma fase ativa, os suportes a base de sílica e alumina são os mais utilizados, pois apresentam baixo custo, são encontrados em diversas faixas de tamanho de partícula, diâmetro e distribuição de poros e a química de superfície é bem conhecida para estes materiais (BARROCO, 2009). Em particular, a MCM-41 apresenta um grande potencial de aplicação como suporte catalítico, especialmente em reações de conversão de moléculas volumosas, devido às suas características, principalmente a área superficial específica elevada e a estrutura de poros com canais de tamanho e forma definidos (GRECCO, RANGEL e URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

No trabalho de Panda, Sahoo e Mohapatra (2011) foi avaliada a degradação do corante alaranjado de metila via reação de Fenton heterogênea, utilizando catalisadores de óxido de ferro suportados em sílica mesoporosa (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>). Os autores estudaram a influência de vários parâmetros no processo de degradação do alaranjado de metila, tais como: o pH, a concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o teor de ferro sobre o suporte e a concentração inicial do corante no meio reacional. A faixa de pH para a efetiva degradação do corante ( $\geq$  90%) foi encontrada entre os valores de 1 a 3, conforme gráfico ilustrado na Figura 11.



**Figura 11.** Efeito do pH na degradação do alaranjado de metila, via reação de Fenton heterogênea (condições do meio reacional:  $[H_2O_2]_{INICIAL} = 20 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$ ; [Alaranjado de metila]<sub>INICIAL</sub> = 60 mg L<sup>-1</sup>; dosagem de catalisador = (2 mg do catalisador com razão molar Si/Fe = 10) / mL de solução a ser tratada). (FONTE: PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011)

Em relação à concentração inicial de  $H_2O_2$ , a degradação do alaranjado de metila aumentou de 45 para 98% com o aumento da concentração inicial de  $H_2O_2$  de 4,5 para

48,5 mmol L<sup>-1</sup> (Figura 12), o que pode ser explicado pelo fato de que em concentrações mais altas de  $H_2O_2$  uma quantidade suficiente de radicais hidroxila é formada para degradar quase que completamente o corante em estudo.



**Figura 12.** Efeito da concentração inicial do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação do alaranjado de metila, via reação de Fenton heterogênea (condições do meio reacional: pH = 2,93; [Alaranjado de metila]<sub>INICIAL</sub> = 60 mg L<sup>-1</sup>; dosagem de catalisador = (2 mg do catalisador com razão molar Si/Fe = 10) / mL de solução a ser tratada). (FONTE: PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011)

Uma concentração inicial ótima de peróxido de hidrogênio em torno de 20 a  $30 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$  foi obtida para a eficiente degradação do azocorante e este resultado é consistente com aqueles observados por Chen, Ma e Sun (2008), visto que na presença de uma maior quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o mesmo pode atuar como sequestrador dos radicais •OH, inibindo a degradação do composto-alvo. Para os materiais com maior teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o suporte foram obtidas as maiores porcentagens de degradação do corante, conforme espectros de absorbância ilustrados na Figura 13. A eficiência de degradação do alaranjado de metila foi diminuída de maneira significativa para valores muito altos de concentração inicial deste corante no meio reacional, visto que, diante desta condição, o número de moléculas do corante adsorvidas na superfície do catalisador aumenta e, consequentemente, a geração de radicais hidroxila na superfície catalítica é reduzida.

Determinadas as condições ótimas de reação de acordo com os parâmetros investigados, Panda, Sahoo e Mohapatra (2011) mostraram que 20 mg do catalisador sintetizado (razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10), em um volume reacional de 10 mL, eram suficientes para promover a remoção de 60 mg L<sup>-1</sup> de alaranjado de metila, na presença de: 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% m/v), pH = 2,93, decorridos apenas 20 minutos de reação.



**Figura 13.** Efeito da teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos catalisadores utilizados para a degradação do alaranjado de metila, via reação de Fenton heterogênea (condições do meio reacional: pH = 2,93;  $[H_2O_2]_{INICIAL} = 20 \text{ mmol } L^{-1}$ ; [Alaranjado de metila]<sub>INICIAL</sub> = 60 mg  $L^{-1}$ ; dosagem de catalisador = (2 mg do catalisador) / mL de solução a ser tratada). (FONTE: PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011)

Testes de lixiviação indicaram que a atividade do catalisador permaneceu quase inalterada decorridos três ciclos consecutivos de reação, visto que menos de 0,2 mg  $L^{-1}$ de íons de ferro foram lixiviados para a fase líquida. Estes resultados encontram-se resumidamente descritos na Tabela 2. A reutilização sucessiva do catalisador pode representar uma alternativa viável e de baixo custo para o tratamento de águas residuais.

**Tabela 2.** Degradação, mineralização (redução da demanda química de oxigênio, DQO) da solução de alaranjado de metila e quantificação da lixiviação do ferro, decorridos 20 minutos de reação, para três ciclos consecutivos de reutilização do catalisador com razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10, nas condições experimentais ótimas ([Alaranjado de metila]<sub>INICIAL</sub> = 60 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>INICIAL</sub> = 20 mmol L<sup>-1</sup>; pH = 2,93)

Ciclos	Degradação (%)	Remoção de DQO (%)	Lixiviação do ferro (mg L <sup>-1</sup> )
1°	98,5	60,0	0,16
2°	98,0	59,0	0,17
3°	97,0	58,5	0,09
		(FONTE: PANDA, SA	HOO e MOHAPATRA, 2011

Rodríguez e colaboradores (2010) estudaram o processo Fenton heterogêneo para a degradação do corante alaranjado de metila utilizando diversos tipos de suporte para o óxido de ferro, tais como: nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, carvão ativado, hidrotalcita, sílica mesoporosa (MCM-41), sílica, sepiolita e zeólita USY. A hidrotalcita e o carvão ativado mostraram elevada atividade para a remoção de carbono orgânico total, redução da cor e da toxicidade da solução reacional contendo o corante, especialmente por adsorção. O óxido de ferro suportado em sepiolita, um mineral do grupo dos filosilicatos, mais conhecido como "espuma do mar", mostrou ser uma alternativa viável como catalisador heterogêneo para a redução de carga orgânica total tóxica, tal como aquela representada pelo composto modelo, o corante alaranjado de metila, presente em quantidades significativas em efluentes têxteis. A lixiviação do ferro para a fase aquosa foi observada, principalmente, em materiais carbonáceos. Estes autores mostraram que a remoção do corante ocorre, simultaneamente, pela combinação da reação química com o processo de adsorção, visto que os suportes analisados apresentam características texturais favoráveis à ocorrência do fenômeno adsortivo. Uma vez observado que o óxido de ferro suportado em sepiolita apresentou um bom desempenho catalítico, os autores analisaram, decorridos 120 minutos de reação, a atividade do mesmo para a remoção de COT, demanda química de oxigênio (DQO), toxicidade e cor de um efluente têxtil real e os principais resultados obtidos encontram-se ilustrados na Figura 14.



Figura 14. Resultados para a remoção de toxicidade, COT, cor e DQO de um efluente têxtil real, via reação de Fenton heterogênea, usando o óxido de ferro suportado na sepiolita como catalisador. (FONTE: RODRÍGUEZ *et al.*, 2010)

No estudo de Lam e Hu (2007) foi abordada uma maneira de contornar o inconveniente referente ao fenômeno de lixiviação do ferro impregnado em um suporte, especialmente quando a reação catalítica é conduzida na fase líquida e em meio ácido. A oxidação *in situ* foi determinada como um fator-chave, no processo de deposição química em fase vapor de metal orgânico, para estabilizar o catalisador de ferro

suportado na MCM-41 (para o caso específico, a fonte de ferro orgânico utilizada foi o acetilacetonato férrico). Para uma reação em fase aquosa, em pH baixo, este catalisador (Fe/MCM-41) mostrou: uma excelente eficiência de mineralização do corante alaranjado II via reação de foto-Fenton (a remoção de COT foi superior a 85%, decorridos 120 minutos de reação); uma lixiviação de ferro extremamente baixa; ser estável para utilizações repetidas vezes, conforme dados da Tabela 3. A reação catalítica foi realizada à temperatura ambiente, sob a radiação de luz UV-C (8 W), em um foto-reator de 2 L contendo: 0,3 mmol L<sup>-1</sup> de alaranjado II, 14,4 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,2 g de catalisador (Fe/MCM-41), em pH = 3,0.

**Tabela 3.** Eficiência de mineralização (% de remoção de COT) e concentração de ferro lixiviado do catalisador Fe/MCM-41 – com O<sub>2</sub>, para múltiplos ciclos de utilização na reação de foto-Fenton para a degradação de 0,3 mmol  $L^{-1}$  de alaranjado II

Ciclos	Remoção de COT (%)	Lixiviação do ferro (mg L-1)
1°	85,3	0,30
2°	85,3	0,29
3°	84,9	0,24
4°	84,5	0,17
		(FONTE: LAM e HU, 2007)

Em outro trabalho, também conduzido por Lam e Hu (2013), um catalisador bimetálico de cobre e ferro suportado na MCM-41 foi sintetizado utilizando a técnica de deposição química em fase vapor de metal orgânico e testado na reação de foto-Fenton para a degradação do corante alaranjado II. O método de oxidação *in situ* foi aplicado para estabilizar os metais suportados na MCM-41, resultando em um material que apresentou: uma lixiviação extremamente baixa (inferior a 0,35 mg L<sup>-1</sup> para cada um dos metais) após dez ciclos consecutivos de reação foto-Fenton, fato que pode ser justificado pela forte ligação química estabelecida entre: metal-O-Si; elevada atividade catalítica em uma ampla faixa de pH (remoção de carbono orgânico total de: 93%, 83% e 78% para os valores de pH: 3,0, 5,5 e 7,0, respectivamente). Este estudo trouxe soluções que representam um avanço significativo relativo aos dois problemas principais característicos da reação de Fenton heterogênea: lixiviação de metais pesados para a fase aquosa em tratamento e a limitada faixa de pH na qual a reação apresenta níveis significativos de mineralização da matéria orgânica.

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. Os efeitos da temperatura, pH, e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram avaliados em termos da redução de COT, conforme Figura 15.



**Figura 15.** Efeito dos parâmetros experimentais na degradação do fenol: (a) temperatura; (b) pH; (c) concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (FONTE: XIA *et al.*, 2011b)

Em um pH = 4,0, a 60 °C e na presença de 49 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi atingida uma remoção de 47% de COT. Para valores de pH = 5,0 ou 7,0 as porcentagens de remoção de COT foram reduzidas a 36% e 10%, respectivamente. Em relação à concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional, quando esta foi aumentada de 0,049 mol L<sup>-1</sup> para 0,098 mol L<sup>-1</sup> a remoção de COT foi reduzida em aproximadamente 10%. Exceto para o parâmetro investigado, todos os demais foram fixados em: pH = 4,0, temperatura = 60 °C, dosagem de catalisador = 1,5 g L<sup>-1</sup>, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 49 mmol L<sup>-1</sup>, concentração inicial de fenol = 200 mg L<sup>-1</sup>. Os autores concluíram que o material em estudo apresentou uma elevada atividade catalítica e estabilidade no processo de mineralização do fenol via reação de Fenton heterogênea.

Pradhan e Parida (2012) mostraram que com a incorporação *in situ* da alumina na MCM-41 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MCM-41) foi produzido um suporte mesoporoso quimicamente e termicamente estável. A impregnação a úmido de 5% em massa de sulfato ferroso sobre esse suporte resultou em um material com características de um bom adsorvente e catalisador eficiente para a remoção do azul de metileno e alaranjado de metila (corantes classificados como catiônico e aniônico, respectivamente) bem como da mistura destes, através da reação de Fenton heterogênea, conforme dados apresentados na Tabela 4. Os experimentos de adsorção e degradação foram realizados à temperatura ambiente, ao abrigo da luz, em pH = 11, com as seguintes concentrações iniciais de reagentes: corante – 100 mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 0,5 mmol L<sup>-1</sup> e com a dosagem de catalisador (5% FeO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41) – 1,0 g L<sup>-1</sup>. Os autores determinaram que o tempo necessário para o equilíbrio do processo de adsorção destes corantes é de aproximadamente 15 minutos.

**Tabela 4.** Adsorção e remoção de COT do azul de metileno (AZ), alaranjado de metila (AL) e da mistura destes corantes (AZ+AL) pelo catalisador 5% FeO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41

Corante	Tempo (minutos)	Adsorção (%)	Remoção de COT (%)
AZ	15	100	63
AL	15	30	25
AZ+AL	15	100 (AZ), 50 (AL)	55 (AZ+AL)
		(FONTE: PR	ADHAN e PARIDA, 2012)

A atividade do catalisador de Fe/MCM-41 também foi avaliada na remoção dos ácidos oxálico e etilenodiamino tetra-acético (EDTA) de uma solução aquosa via reação de Fenton heterogênea (GOKULAKRISHNAN, PANDURANGAN e SINHA, 2009). Neste estudo diferentes razões molares Si/Fe no catalisador foram testadas (Si/Fe = 25, 50, 75 e 100), conforme dados apresentados no gráfico da Figura 16.

Os autores mostraram que o catalisador com razão molar Si/Fe = 25 apresentou as melhores porcentagens de remoção de COT do meio reacional, em um pH na faixa de 4,0-4,5, e justificaram que este resultado está associado à presença de uma maior quantidade de sítios ativos no suporte, os quais serão responsáveis pela degradação catalítica do  $H_2O_2$  e consequente formação dos radicais que atuarão na degradação da

matéria orgânica. Os testes foram realizados em um reator de 0,1 L com controle de temperatura e que opera em batelada. As concentrações de reagentes na solução a ser tratada foram de: 1 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 mmol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico, 1 mmol L<sup>-1</sup> de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e 0,2 g de Fe/MCM-41 (razões molares: Si/Fe = 25, 50, 75 e 100) para um volume reacional de 50 mL.



Figura 16. Influência das razões molares Si/Fe no catalisador Fe/MCM-41 para a remoção dos quelantes orgânicos. (FONTE: GOKULAKRISHNAN, PANDURANGAN e SINHA, 2009)

Neste contexto, os objetivos do presente trabalho foram sintetizar catalisadores de ferro suportados na sílica mesoporosa tipo MCM-41; caracterizá-los pelas técnicas de difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>), espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) e fisissorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e testá-los na reação de degradação do alaranjado de metila, avaliando as condições reacionais.

## 3. Materiais e métodos

Nesta seção do trabalho será descrita a metodologia experimental empregada no preparo dos catalisadores em estudo (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[Si]MCM-41) bem como as caracterizações físico-químicas realizadas. Será apresentado também o procedimento adotado para a avaliação das propriedades catalíticas dos materiais.

## 3.1. Preparo dos catalisadores

#### 3.1.1. Síntese do suporte

A [Si]MCM-41 foi sintetizada seguindo a metodologia proposta por Grün e colaboradores (1999), com a seguinte composição molar:

1 TEOS : 0,3 CTABr : 11 NH<sub>4</sub>OH : 144 H<sub>2</sub>O

Os seguintes reagentes foram utilizados no preparo do suporte:

- 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 (Alphatec).

A síntese consiste das seguintes etapas: dissolveu-se, sob agitação e à 40 °C, 3,5 g de CTABr em 20,9 g de NH<sub>4</sub>OH 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 (Alphatec), filtrado e deixado secar. Após a secagem o catalisador foi calcinado a 550 °C por 5 h a uma taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup>. Obteve-se, então, a [Si]MCM-41 pura.

#### 3.1.2. Obtenção dos catalisadores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[Si]MCM-41

O método de impregnação incipiente consiste na dispersão dos sais nos suportes, adicionando aos mesmos 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).

Na preparação dos catalisadores via impregnação incipiente, as massas necessárias de nitrato de ferro III (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, Vetec) para obtenção dos catalisadores com razões molares: SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5, 10, 20, 50 e 100 foram dissolvidas em quantidades mínimas de água destilada para dissolução do sal. Em seguida, essas soluções foram gotejadas sobre as massas do suporte e maceradas com a finalidade de se obterem misturas homogêneas. Essas misturas foram secadas em estufa, a 100 °C, durante 12 horas e, em seguida, submetidas à calcinação a 550 °C por 5 h a uma taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup>, para a obtenção dos catalisadores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[Si]MCM-41. Os dados das massas dos reagentes utilizados: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O e [Si]MCM-41 encontramse dispostos na Tabela 5.

**Tabela 5.** Dados das massas dos reagentes utilizados na impregnação incipiente, razões molares (SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nos catalisadores obtidos e teor mássico de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o suporte [Si]MCM-41

Massa de	Massa de	Razão molar	Teor mássico de
[Si]MCM-41	Fe(NO3)3.9H2O	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre o suporte
0,800 g	1,076 g	5	34,7%
0,800 g	0,538 g	10	21,0%
0,800 g	0,269 g	20	12,0%
0,800 g	0,108 g	50	5,0%
0,800 g	0,054 g	100	2,6%

#### 3.2. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados pelas seguintes técnicas: difratometria de raios X (DRX), redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>), espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis), adsorção e dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

## 3.2.1. Difratometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X permite determinar as características cristalográficas de um material através dos 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. Por meio desta análise são obtidos difratogramas característicos que auxiliam na determinação estrutural da amostra em questão (SMART e MOORE, 2005; ANDRADE, 2007).

Através dos difratogramas obtidos, a estimativa do tamanho dos cristais em uma amostra pode ser feita pela Equação de Scherrer (Equação 9):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$
(9)

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

As análises de 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<sup>®</sup>, modelo MiniFlex 600, operado com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54178$  Å). A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2° min<sup>-1</sup>, 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.

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

A redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>) é uma técnica aplicada para medir o consumo de H<sub>2</sub> proveniente de um fluxo gasoso, associado à redução de uma espécie presente na amostra à medida que esta é submetida ao aumento de temperatura a uma taxa constante. Esse processo pode ser aplicado sobre catalisadores com um ou mais óxidos redutíveis presentes e os perfis de RTP-H<sub>2</sub> obtidos mostram o consumo de H<sub>2</sub> em função da temperatura. 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 RTP-H<sub>2</sub> foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del-Rei, campus Alto Paraopeba, utilizando o equipamento da Termolab<sup>®</sup> 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<sup>-1</sup> de mistura contendo 2% de H<sub>2</sub>/Ar, com aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> 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  $\lambda$  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<sup>®</sup> 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.

## **3.2.4.** Adsorção e dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>)

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 (SCHMAL, 2011). A área específica e as isotermas de fisissorção das amostras foram determinadas por meio da técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio

 $(N_2)$  a -196 °C, utilizando o equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020, no Laboratório de Caracterização de Catalisadores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico prévio, à temperatura de 90 °C, por 4 horas, sob fluxo de nitrogênio. Em seguida, a análise foi iniciada obtendo-se isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para diferentes pressões relativas de N<sub>2</sub> na temperatura de condensação do N<sub>2,líquido</sub> (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<sub>0</sub> = 0,98.

## 3.3. Testes catalíticos

A atividade catalítica dos materiais sintetizados foi avaliada na degradação do corante alaranjado de metila via reação de Fenton heterogênea, a qual ocorre devido à degradação catalítica do peróxido de hidrogênio pelos catalisadores a base de ferro com consequente formação dos radicais hidroxila 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.

Os ensaios foram feitos a 25 °C em um reator com volume útil de 150 mL, de paredes de vidro, dotado de camisa, através da qual circula um fluido de aquecimento, controlado por um banho termostatizado, o qual está ilustrado na Figura 17. O meio reacional foi mantido sob agitação utilizando-se um agitador magnético. A Figura 18 ilustra o aparato experimental adotado para a realização dos testes de adsorção e catalíticos.



Figura 17. Reator utilizado nos testes de adsorção e catalíticos.



Figura 18. Aparato experimental utilizado para a realização dos testes de adsorção e catalíticos.

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, na ordem indicada, ao meio reacional sob agitação uniforme:

- $\circ$  5,625 mL de solução de alaranjado de metila (Vetec) 800 mg L<sup>-1</sup>;
- $\circ$  3,125 mL de solução de ácido sulfúrico (Vetec) 4 mmol L<sup>-1</sup>;
- o 66,250 mL de água destilada;
- o 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 (centrífuga Edutec, modelo EEQ – 9004/A), a uma velocidade de 2000 rpm, por 30 segundos a fim de promover a separação do catalisador da fase líquida. Em seguida, fez-se a leitura da absorbância da amostra (fase líquida) no espectrofotômetro Micronal, modelo AJX-1600, em um comprimento de onda no qual o corante alaranjado

de metila, sob as condições reacionais determinadas, apresenta máxima absortividade:  $\lambda_{máx} = 498$  nm. As demais alíquotas foram coletadas em intervalos de 5 minutos e submetidas aos mesmos procedimentos realizados para a primeira. As coletas foram feitas até que os valores de absorbância se mantivessem constantes, deste modo determinou-se o tempo de equilíbrio, 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 de Fenton heterogênea, foram realizados adicionando-se ao reator sob agitação os seguintes reagentes, na ordem indicada:

- $\circ$  5,625 mL de solução de alaranjado de metila (Vetec) 800 mg L<sup>-1</sup>;
- $\circ$  3,125 mL de solução de ácido sulfúrico (Vetec) 4 mmol L<sup>-1</sup>;
- o 51,250 mL de água destilada;
- 150 mg de catalisador.

Decorridos os 20 minutos, foi adicionado ao meio reacional:

 $\circ$  15 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Sigma Aldrich) – 30% m/v.

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. Todas as condições reacionais adotadas foram baseadas nas condições ótimas determinadas no trabalho de Panda, Sahoo e Mohapatra (2011).

Ressalta-se que, tanto nos testes de adsorção quanto nos catalíticos, houve a necessidade de se fazer a diluição das amostras que apresentaram valores de absorbância igual ou superior a 3,0, visto que estes ultrapassam o valor máximo na escala de leitura do espectrofotômetro utilizado nas análises. A diluição foi feita com a adição de 1 mL da amostra em um balão volumétrico de 5 mL.

Para avaliar a possibilidade de reutilização dos materiais sintetizados em ciclos consecutivos de reação, realizaram-se testes com o catalisador de razão molar:  $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ . Nestes testes, ao final de cada ciclo, o catalisador foi separado do meio reacional por centrifugação (centrífuga Edutec, modelo EEQ – 9004/A), a uma velocidade de 2000 rpm, por 30 segundos, e secado em estufa, a 100 °C, durante 30 minutos, para, então, ser reutilizado em um ciclo consecutivo.

Para quantificar, corretamente, a porcentagem de degradação do alaranjado de metila nos testes catalíticos e a descoloração da solução de corante nos testes de adsorção, todos os valores de absorbância foram transformados em valores de concentração pela curva de calibração, ilustrada na Figura 27, em anexo, obtida a partir de diluições da solução estoque de alaranjado de metila 800 mg L<sup>-1</sup>. Para as amostras que foram diluídas, o valor de concentração obtido foi multiplicado pelo fator de diluição: 5. Uma vez obtidos os valores de concentração, utilizou-se a Equação 10 para quantificar a porcentagem de degradação:

$$\text{\%Degradação} = \left[\frac{(C_0 - C_F)}{C_0}\right] \times 100\% \tag{10}$$

na qual  $C_F$  é a concentração do corante no tempo t e  $C_0$  é a concentração inicial de corante no meio reacional.

A fim de verificar a remoção da matéria orgânica nos testes catalíticos em que as melhores porcentagens de degradação foram obtidas, adotou-se a análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO). A DQO foi realizada segundo o método colorimétrico do refluxo fechado, para baixas faixas de concentração, descrito pelo *Standard Methods for Analysis of Water and Wastewater* (APHA, 1998). A absorbância foi analisada em espectrofotômetro Micronal, modelo AJX-1600, no comprimento de onda de 420 nm. A concentração das amostras foi determinada a partir da curva analítica construída para padrões de biftalato de potássio nas concentrações 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 mg L<sup>-1</sup>. As porcentagens de remoção da DQO foram obtidas segundo Equação 11:

$$\% \text{Remoção da DQ0} = \left(\frac{C_{\text{amostra bruta}} - C_{\text{amostra tratada}}}{C_{\text{amostra bruta}}}\right) \times 100\%$$
(11)

Na qual  $C_{amostra bruta}$  e  $C_{amostra tratada}$  são as concentrações, em mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, da amostra bruta e da tratada após 120 minutos de reação, respectivamente.

## 4. Resultados e discussão

Esta seção será dividida em duas partes distintas nas quais serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nesse trabalho. A primeira parte discutirá os resultados das técnicas utilizadas para caracterizar os catalisadores e a segunda apresentará os resultados da avaliação catalítica dos materiais.

## 4.1. Caracterização dos catalisadores

## 4.1.1. Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos para os catalisadores  $Fe_2O_3/[Si]MCM-41$  nas análises a baixo e a alto ângulo encontram-se ilustrados nas Figuras 19 e 20, respectivamente.



Figura 19. Difratogramas a baixo ângulo para o suporte, [Si]MCM-41, e para os catalisadores com razão molar:  $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ , 10, 20, 50 e 100.



**Figura 20.** Difratogramas a alto ângulo para o suporte, [Si]MCM-41, e para os catalisadores com razão molar: SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5, 10, 20, 50 e 100.

O padrão de difração da [Si]MCM-41 apresenta apenas picos de difração na região de baixos ângulos mas, em muitos casos é observado apenas um pico em  $2\theta \approx 2^{\circ}$ . Estes picos são provenientes do ordenamento dos mesoporos, que resulta em uma organização de longo alcance nesses materiais amorfos (GRECCO, RANGEL e URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). O difratograma a baixo ângulo do suporte sintetizado, Figura 19, revela um pico de difração em  $2\theta = 2,8^{\circ}$ , confirmando a formação da [Si]MCM-41 com arranjo mesoporoso hexagonal. Para os demais difratogramas dos catalisadores, também obtidos a baixo ângulo, nota-se que com o aumento do teor de ferro impregnado sobre o suporte a intensidade do pico em  $2\theta = 2,8^{\circ}$  é gradualmente diminuída, sugerindo que uma estrutura menos ordenada foi formada (XIA *et al.*, 2011b; PRADHAN e PARIDA, 2012). Outra justificativa que pode estar associada à redução da intensidade deste pico é o fato de que o ferro pode absorver os raios X incidentes sobre a amostra (CUNHA *et al.*, 2016).

Nos difratogramas a alto ângulo, Figura 20, é notável uma banda larga de difração entre 20° e 30° (2 $\theta$ ), a qual é característica da sílica amorfa (PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011; XIA *et al.*, 2011b). Nota-se o alargamento dessa banda e a redução dos picos de difração referentes aos cristais de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à medida que o teor de

sílica nos catalisadores aumenta. Os picos de difração observados em  $2\theta = 43,4^{\circ}, 63,0^{\circ}$  e 77,8°, característicos de domínios de óxidos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tornam-se evidentes à medida que o teor de ferro sobre o suporte é aumentado (OLIVEIRA e RANGEL, 2003; PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011; XIA *et al.*, 2011a, 2011b). No caso dos catalisadores com baixo teor de ferro a inexistência desses picos indica algumas possibilidades: (I) o óxido de ferro pode estar incluso na estrutura da sílica ou em *clusters* (aglomerados) em escala nanométrica ligados à superfície do suporte; (II) devido ao baixo teor de metal, as partículas metálicas de óxidos de ferro ultrapequenas, ou seja, com tamanho médio inferior a 10 nm, e de baixa cristalinidade podem estar muito bem dispersas sobre o suporte (XIE e TANG, 1990; ARIAS, LÓPEZ-VIOTA e RUIZ, 2008; XIA *et al.*, 2011b; LYU, ZHANG e HU, 2015).

Para os catalisadores com razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5, 10 e 20, foi possível calcular, pela Equação de Scherrer (Equação 9), o diâmetro médio dos cristalitos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em relação ao pico de difração de maior intensidade:  $2\theta = 77,8^{\circ}$ . Os seguintes resultados foram obtidos: 25,2 nm, 19,4 nm e 17,4 nm para os materiais com razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5, 10 e 20, respectivamente. O tamanho médio dos cristalitos está intimamente relacionado à dispersão: quanto maior a dispersão, menor o tamanho médio dos cristalitos (SCHMAL, 2011).

#### 4.1.2. Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>)

Os resultados obtidos na redução com hidrogênio à temperatura programada para o suporte e os catalisadores sintetizados estão apresentados na Figura 21.

Os picos de redução do óxido de ferro III puro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ocorrem em aproximadamente 350 °C, 550 °C e 650 °C, os quais estão associados às reações de redução representadas pelas Equações 12, 13 e 14, respectivamente (XIAOLING *et al.*, 2012; LONGATI *et al.*, 2014; WEI *et al.*, 2015).

$$3 \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3 + \operatorname{H}_2 \to 2 \operatorname{Fe}_3 \operatorname{O}_4 + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$

$$\tag{12}$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3 FeO + H_2O \tag{13}$$

$$FeO + H_2 \rightarrow Fe^0 + H_2O \tag{14}$$

Nos termogramas ilustrados na Figura 21 nota-se que há três picos referentes à redução do óxido de ferro nas temperaturas de aproximadamente 450 °C, 600 °C e

650 °C. Quando comparados aos valores reportados na literatura (XIAOLING *et al.*, 2012; WEI *et al.*, 2015), o deslocamento dos picos para maiores temperaturas pode ser associado à interação metal-suporte (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>). Devido a esta interação as espécies metálicas exigem maior energia para serem reduzidas.



**Figura 21.** Termogramas de redução com hidrogênio à temperatura programada para o suporte, [Si]MCM-41, e para os catalisadores com razão molar:  $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ , 10, 20, 50 e 100.

Para Maciel e Assaf (2010), a presença dos três picos de redução também pode estar relacionada ao fato de que em catalisadores suportados, os picos em menores temperaturas estão associados à redução das espécies de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em partículas pequenas ligadas à superfície do suporte e aqueles em temperaturas maiores são correspondentes à redução do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *bulk*, presentes em partículas maiores ligadas ao suporte. Observa-se claramente que a intensidade dos picos de consumo de hidrogênio é maior para os catalisadores com teor mais elevado de ferro sobre o suporte, visto que neste caso é necessária uma maior quantidade de hidrogênio para que os óxidos metálicos sejam reduzidos.

A partir da integração das áreas dos termogramas obtidos, foi possível verificar, pela comparação com os dados do padrão de NiO, a quantidade de hidrogênio

consumida para a redução de cada amostra e calcular o grau de redução ( $\alpha$ ), que representa a razão entre o número de mols de metal que foram reduzidos e o número de mols de metal presentes na amostra (SCHMAL, 2011). Para o cálculo do consumo de H<sub>2</sub> real utilizaram-se os valores encontrados de área para cada catalisador em comparação com o padrão de NiO. Já para a determinação do consumo teórico de H<sub>2</sub> fizeram-se cálculos estequiométricos de acordo com o teor mássico de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente em cada material. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6.

Material	Teor mássico de Fe2O3 sobre o suporte	Consumo de H2 teórico (10 <sup>-5</sup> mols)	Consumo de H2 real (10 <sup>-5</sup> mols)	Grau de redução (α)
$SiO_2/Fe_2O_3 = 100$	2,6%	1,03	1,13	1,10
$SiO_2/Fe_2O_3 = 50$	5,0%	1,70	1,70	1,00
$SiO_2/Fe_2O_3 = 20$	12,0%	2,59	2,55	0,98
$SiO_2/Fe_2O_3 = 10$	21,0%	3,75	3,51	0,94
$SiO_2/Fe_2O_3 = 5$	34,7%	6,19	5,43	0,88

**Tabela 6.** Consumos de hidrogênio (teórico e real) e grau de redução ( $\alpha$ ) obtidos nos ensaios de redução com H<sub>2</sub> à temperatura programada

Pelos dados da Tabela 6 é possível verificar que os valores do grau de redução encontrados estão próximos da unidade e são decrescentes à medida que o teor mássico de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o suporte é aumentado. Segundo Maciel e Assaf (2010) a redução é dependente do tamanho das partículas do sólido e do teor mássico de metal em cada amostra. O que provavelmente justifica esse comportamento observado nos dados da Tabela 6 é o fato de que nos materiais com maior teor mássico de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> houve a formação de *clusters* (aglomerados) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a superfície do suporte e, desse modo, o hidrogênio não foi capaz de reduzir o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *bulk*, presente na região mais interna do aglomerado. Esta observação é corroborada pelos resultados dos difratogramas obtidos a alto ângulo: nos catalisadores com teor de metal mais baixo (SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100 e 50) as partículas metálicas de óxidos de ferro ultrapequenas e de baixa cristalinidade estão muito bem dispersas sobre o suporte e podem, portanto, ser mais facilmente reduzidas quando comparadas àquelas que possivelmente encontram-se em aglomerados nos materiais com maior teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20, 10 e 5).

## **4.1.3.** 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 22.



**Figura 22.** Espectros de absorbância nas regiões UV-Vis para o suporte, [Si]MCM-41, e para os catalisadores com razão molar:  $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ , 10, 20, 50 e 100.

Os efeitos das alterações nas energias dos orbitais d do ferro 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 ferro quando este se combina com a sílica (ligante). Este ligante gera um desdobramento de energia, formando novos orbitais ( $t_{2g}$  e  $e_g$ ) 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).

É perceptível que com o aumento do teor de  $Fe_2O_3$  sobre a superfície do suporte ([Si]MCM-41), a banda de absorção entre 250 e 300 nm torna-se mais larga e sua intensidade é aumentada. 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. Esta banda surge possivelmente devido à transição eletrônica do ânion ( $O^{2-}$ ) para os orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  do Fe<sup>3+</sup> no interior do [FeO<sup>4-</sup>] tetraédrico (FIGGS, 1966; PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011). Uma banda de absorção de alta energia, similar a esta, também foi observada por outros autores que investigaram catalisadores de ferro suportados na sílica mesoporosa (HE *et al.*, 1997; TUEL, ARCON e MILLET, 1998; PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011).

No trabalho de Xia e colaboradores (2011b), ao caracterizar os catalisadores bimetálicos de óxidos de ferro e de cobre suportados na [Si]MCM-41 pela técnica de espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis), verificaram uma banda de absorção entre 230 a 280 nm, a qual também foi associada às espécies de ferro com coordenação tetraédrica na estrutura do material (SAMANTA *et al.*, 2003). Gokulakrishnan, Pandurangan e Sinha (2009) observaram nos espectros obtidos nas regiões UV-Vis dos catalisadores de Fe/MCM-41 um largo pico de absorção em torno de 275 nm e um pequeno pico em torno de 215 nm, indicando a presença do ferro com coordenação tetraédrica e hexaédrica, respectivamente.

#### 4.1.4. Adsorção e dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>)

As isotermas de adsorção e dessorção obtidas para a [Si]MCM-41 e para os catalisadores com razão molar:  $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ , 10, 20, 50 e 100, são apresentadas nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

Pela análise das Figuras 23 e 24 pode-se verificar que as amostras apresentaram isotermas do tipo IV com uma inflexão na pressão relativa em torno de 0,2-0,3, as quais são características de materiais mesoporosos segundo a classificação da IUPAC (1972). Este tipo de isoterma de fisissorção de nitrogênio é característica específica de materiais com sistema de mesoporos uniformes e cilíndricos, ou constituídos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais com poros uniformes (SCHMAL, 2011). Segundo Schmal (2011), a isoterma tipo IV é a mais frequente em catalisadores heterogêneos, representando a adsorção em multicamadas e a condensação capilar em materiais mesoporosos. Nota-se que, com o aumento do nível de incorporação do ferro sobre o suporte a inflexão das curvas é reduzida, sugerindo que possivelmente houve um aumento da desordem na estrutura mesoporosa (XIA *et al.*, 2011a, 2011b). Estes

resultados corroboram aqueles obtidos pela análise de difratometria de raios X para os catalisadores e confirmam a formação da [Si]MCM-41 para o suporte sintetizado.



Figura 23. Isotermas de adsorção e dessorção para a [Si]MCM-41.



**Figura 24.** Isotermas de adsorção e dessorção para a [Si]MCM-41 e para os catalisadores com razão molar:  $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ , 10, 20, 50 e 100.

A formação da estrutura mesoporosa hexagonal pela obtenção de isotermas tipo IV com características semelhantes àquelas obtidas no presente estudo, e a redução na inflexão das curvas com a incorporação de metal sobre o suporte também foram fatos constatados por outros autores (GOKULAKRISHNAN, PANDURANGAN e SINHA, 2009; SAMANTA *et al.*, 2009; RODRÍGUEZ *et al.*, 2010; XIA *et al.*, 2011a, 2011b; PRADHAN e PARIDA, 2012).

Pelos resultados da técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio também foi possível determinar algumas propriedades texturais dos materiais em estudo as quais encontram-se dispostas na Tabela 7.

**Tabela 7.** Propriedades texturais dos materiais sintetizados ( $S_{BET}$ : área superficial;  $V_P$ : volume de poros;  $D_P$ : tamanho dos poros)

Material	Sbet (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>P</sub> (nm)
[Si]MCM-41	782	0,111	4,60
$SiO_2/Fe_2O_3 = 100$	830	0,118	4,68
$SiO_2/Fe_2O_3 = 50$	800	0,112	4,66
$SiO_2/Fe_2O_3 = 20$	808	0,115	4,61
$SiO_2/Fe_2O_3 = 10$	649	0,247	2,53
$SiO_2/Fe_2O_3 = 5$	579	0,166	2,47

Segundo Grün e colaboradores (1999), a peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41 possui diâmetro na faixa de 1,5 e 6,0 nm e elevada área superficial, em torno de 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Por meio da análise das propriedades texturais para o suporte sintetizado (Tabela 7) pode-se constatar que as mesmas estão de acordo com o reportado na literatura:  $S_{BET} = 782 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $D_P = 4,60 \text{ nm}$ . Juntamente com os dados obtidos pela análise de DRX pode ser constatada a formação da [Si]MCM-41.

Em relação aos catalisadores  $Fe_2O_3/[Si]MCM-41$ , nota-se o seguinte comportamento: à medida que a razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é reduzida, ou seja, que o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o suporte é aumentado, a área superficial bem como o diâmetro dos poros são diminuídos. Isto sugere que o óxido de ferro pode ter sido depositado na superfície externa da MCM-41 e uma pequena parcela nas paredes dos poros da MCM-41 como uma camada fina. Ao comparar estes resultados com aqueles obtidos pela técnica de difratometria de raios X, é perceptível que o diâmetro médio dos cristalitos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25,2 nm, 19,4 nm e 17,4 nm para os materiais com razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5, 10 e 20, respectivamente) apresentam valores bem superiores ao diâmetro médio dos poros do suporte: D<sub>P</sub> = 4,60 nm. Portanto, para o caso destes três materiais, é provável que os cristalitos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formados tenham sido depositados sobre a superfície da sílica e não em seus poros ou mesmo pode ter ocorrido a formação de duas fases distintas: uma referente ao Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e outra à sílica (MCM-41). No trabalho de Gokulakrishnan, Pandurangan e Sinha (2009) o mesmo fenômeno referente à redução da área superficial e do diâmetro dos poros dos catalisadores de Fe/MCM-41 pôde ser constatado com o aumento do teor do óxido de ferro sobre a superfície do suporte. Este comportamento pode ser atribuído à incorporação e ao revestimento das nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a superfície da sílica mesoporosa (PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011). Panda, Sahoo e Mohapatra (2011) alegam que aumentando o teor do óxido de ferro sobre o suporte, a massa da célula unitária dos compostos é elevada e a área superficial é consequentemente reduzida. Para Pradhan e Parida (2012) com o aumento do teor de ferro sobre os catalisadores de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41, a área superficial e o volume de poros são gradualmente diminuídos devido ao bloqueio dos poros superficiais da estrutura do suporte por partículas de óxido de ferro.

Analisando os resultados obtidos para o volume de poros dos catalisadores estudados uma tendência uniforme não foi observada. Entretanto, no trabalho de Panda, Sahoo e Mohapatra (2011), notou-se que este parâmetro foi significativamente reduzido com o aumento do teor de ferro impregnado sobre o suporte.

A fim de verificar a provável formação de aglomerados de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a superfície da sílica mesoporosa, inicialmente foi feito o cálculo aproximado da área ocupada por uma molécula de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> considerando que a mesma apresenta uma geometria esférica: Área (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 8,89 x  $10^{-19}$  m<sup>2</sup>. Posteriormente calculou-se o número de moléculas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que são necessárias para formar uma monocamada sobre a superfície de um grama da [Si]MCM-41, a qual apresenta uma área superficial de S<sub>BET</sub> = 782 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, encontrando um valor de 8,79 x  $10^{20}$  moléculas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g de [Si]MCM-41 (ou 14,6 x  $10^{-4}$  mols de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g de [Si]MCM-41). Na Tabela 8 estão os valores do número de mols de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g de [Si]MCM-41 para os materiais sintetizados.

Material	Teor mássico de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre o suporte	Mols de Fe2O3/g de [Si]MCM-41
[Si]MCM-41	0%	0
$SiO_2/Fe_2O_3 = 100$	2,6%	1,67 x 10 <sup>-4</sup>
$SiO_2/Fe_2O_3 = 50$	5,0%	3,34 x 10 <sup>-4</sup>
$SiO_2/Fe_2O_3 = 20$	12,0%	8,32 x 10 <sup>-4</sup>
$SiO_2/Fe_2O_3 = 10$	21,0%	16,6 x 10 <sup>-4</sup>
$SiO_2/Fe_2O_3 = 5$	34,7%	33,3 x 10 <sup>-4</sup>

**Tabela 8.** Número de mols de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g de [Si]MCM-41 para os materiais sintetizados

É perceptível que para os catalisadores com razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 e 10, o número de mols de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnados em um grama da [Si]MCM-41 excede à capacidade de formação de uma monocamada sobre a mesma, portanto provavelmente houve a formação de *clusters* (aglomerados) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a superfície do suporte nestes materiais ou de uma outra fase, conforme discutido anteriormente. Esta observação está de acordo com os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis), visto que por meio desta foi constatado que com o aumento do teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a superfície do suporte ([Si]MCM-41), a banda de absorção entre 250 e 300 nm tornou-se mais larga e sua intensidade foi aumentada o que está associado ao fato de que, com o aumento do tamanho do *cluster* do metal em catalisadores suportados, ocorre o alargamento e deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda (FOURNIER *et al.*, 1989).

## 4.2. Testes catalíticos

Todas as análises espectrofotométricas foram realizadas no comprimento de onda em que o corante alaranjado de metila, sob as condições reacionais, apresenta máxima absortividade  $\lambda_{máx} = 498$  nm. Para a determinação desse comprimento de onda, foram feitas leituras de absorbância no intervalo de 430 a 600 nm. A varredura do espectro de absorção do alaranjado de metila foi realizada apenas nas proximidades da absorção máxima indicada na literatura. Panda, Sahoo e Mohapatra (2011) avaliaram a degradação do corante alaranjado de metila, via reação de Fenton heterogênea, em condições reacionais similares àquelas estabelecidas no presente trabalho, e obtiveram o valor de absorbância máxima em 463 nm. No trabalho de Barreto, Santana e Aguiar (2016), este azocorante foi degradado em sistemas reacionais nos quais os valores de pH foram mantidos na faixa de 2,5-3,0, e as leituras de absorbância foram realizadas em  $\lambda_{máx} = 508$  nm.

Os resultados dos testes de adsorção encontram-se dispostos no gráfico da Figura 25. A [Si]MCM-41, utilizada como suporte para os catalisadores testados, é um material que apresenta características texturais favoráveis ao processo de adsorção, tais como: elevada área superficial, volume de poros grandes e tamanho de poros uniformes (PRADHAN e PARIDA, 2012). Pelos resultados dos testes de adsorção, obtiveram-se as seguintes razões (mg de corante adsorvido/mg SiO<sub>2</sub> no material): 0,08; 0,07; 0,06;

0,05; 0,04; 0,03, para o suporte, [Si]MCM-41, e para os catalisadores com razões molares:  $SiO_2/Fe_2O_3 = 100$ , 50, 20, 10 e 5, respectivamente.



Figura 25. Testes de adsorção para o suporte, [Si]MCM-41 (●), e para os catalisadores com razão molar: SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 (■), 10 (▲), 20 (♦), 50 (×) e 100 (—).

Considerando que não ocorre adsorção de corante sobre os óxidos de ferro, apenas sobre a sílica, o que possivelmente justifica a diminuição dessa razão é que com o aumento da quantidade de óxido de ferro sobre o suporte o acesso da molécula do azocorante alaranjado de metila sobre a superfície da sílica fica dificultado. Ou seja, é perceptível que, com o aumento de teor de ferro sobre o suporte, a contribuição da adsorção no processo de descoloração da solução de corante é reduzida (Figura 25). Pelos testes de adsorção verificou-se que o tempo necessário para o equilíbrio do processo de adsorção do alaranjado de metila sobre os catalisadores é de aproximadamente 15 minutos, resultado também encontrado no trabalho de Pradhan e Parida (2012).

Os resultados dos testes de adsorção estão de acordo com as propriedades texturais determinadas para os catalisadores sintetizados: à medida que o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

sobre o suporte é aumentado, a área superficial bem como o diâmetro dos poros são diminuídos, e, consequentemente, a contribuição da descoloração da solução de alaranjado de metila pelo processo de adsorção é menos significativa. Uma vez que a adsorção é um fenômeno superficial, o fato de o material adsorvente possuir uma maior área superficial leva a um aumento da sua capacidade de adsorção (PRADHAN e PARIDA, 2012).

A atividade catalítica dos materiais sintetizados foi avaliada na degradação do corante alaranjado de metila via reação de Fenton heterogênea. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 26.



Figura 26. Avaliação da atividade catalítica dos materiais sintetizados (razões molares: SiO₂/Fe₂O₃ = 5 (■), 10 (▲), 20 (♦), 50 (×) e 100 (−) e [Si]MCM-41 (●)), via reação de Fenton heterogênea, na degradação do corante alaranjado de metila.

Incialmente monitorou-se a degradação da solução de alaranjado de metila em meio ácido (pH = 2,8) na presença apenas do peróxido de hidrogênio e na ausência do catalisador heterogêneo e verificou-se que a mesma é desprezível, atingindo valores inferiores a 3% de degradação após 120 minutos. Isso pode ser justificado pelo fato de que o  $H_2O_2$  apresenta um potencial padrão de redução significativamente pequeno

quando comparado aos radicais hidroxila ( $^{\circ}OH$ ) e hidroperoxila ( $HO_2^{\circ}$ ) gerados no meio reacional para a degradação do azocorante na presença do catalisador e do  $H_2O_2$ (BIGDA, 1995). 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  $H_2O_2$ , em meio ácido.

Nos testes realizados em meio ácido (pH = 2,8) e na presença de: catalisador,  $H_2O_2$ , e 10% v/v de etanol, o qual é um agente sequestrador de radicais hidroxila, a degradação do corante em estudo não ocorreu, demonstrando que tais radicais são os principais agentes oxidantes do meio reacional responsáveis pela degradação do alaranjado de metila (RODRÍGUEZ *et al.*, 2001). Este mesmo comportamento foi também observado por Santana e Aguiar (2016) no trabalho que avaliou o efeito de metoxifenóis derivados da lignina na descoloração dos corantes: cromotrope 2R, azul de metileno, alaranjado de metila e vermelho de fenol, por sistemas Fenton.

Os experimentos foram conduzidos em pH baixo (2,8) visto que, em elevados valores de pH, o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se decompõe no meio reacional em água (H<sub>2</sub>O) e oxigênio (O<sub>2</sub>), ou seja, perde o seu poder oxidante (PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011). O pH da solução a ser tratada tem um importante efeito no processo Fenton heterogêneo, visto que ele afeta o oxidante, o substrato, as espécies de ferro predominantes e a estabilidade do peróxido de hidrogênio (ALI, GAD-ALLAH e BADAWY, 2013). Em relação ao peróxido de hidrogênio uma concentração adequada foi utilizada ( $[H_2O_2]_{INICIAL} = 20 \text{ mmol } L^{-1}$ ), pois caso contrário um efeito inibitório da degradação poderia ser observado uma vez que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> poderia competir com o alaranjado de metila pelos radicais hidroxila, os quais não são seletivos. O radical hidroxila ao reagir com o seu próprio precursor gera água e o radical hidroperoxila, o qual apresenta um menor potencial de redução que o HO<sup>•</sup>, prejudicando, portanto, o processo de degradação ( $^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$ ) (PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011; XIA et al., 2011b). O efeito prejudicial do excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação de compostos orgânicos também foi observado no tratamento de herbicidas e efluentes, o que demanda uma atenção especial para a utilização de uma concentração adequada deste reagente (TORRADES et al., 2003; PATERLINI e NOGUEIRA, 2005).

Pelos resultados dos testes catalíticos (Figura 26) é possível verificar que para os catalisadores com maior teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o suporte ([Si]MCM-41) foram obtidas as

maiores porcentagens de degradação do corante alaranjado de metila. Conforme esperado é perceptível que o suporte, [Si]MCM-41, não apresenta atividade catalítica na remoção de cor do alaranjado de metila, via reação de Fenton heterogênea. Estes resultados encontram-se resumidos na Tabela 9.

Material	Teor mássico de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre o suporte	Degradação
[Si]MCM-41	0%	0%
$SiO_2/Fe_2O_3 = 100$	2,6%	9%
$SiO_2/Fe_2O_3 = 50$	5,0%	14%
$SiO_2/Fe_2O_3 = 20$	12,0%	28%
$SiO_2/Fe_2O_3 = 10$	21,0%	57%
$SiO_2/Fe_2O_3 = 5$	34,7%	72%

**Tabela 9.** Porcentagens de degradação do alaranjado de metila, via reação de Fenton heterogênea, decorridos 120 minutos

O comportamento dos dados apresentados na Tabela 9 pode ser atribuído ao fato de que com elevados teores de  $Fe_2O_3$  sobre o suporte tem-se um maior número de sítios ativos na superfície catalítica e, desta maneira, a geração de radicais hidroxila (°OH) e hidroperoxila (HO<sub>2</sub>°) é favorecida, ocasionando porcentagens mais altas de degradação do alaranjado de metila. O seguinte mecanismo de reação, representado pelas Equações 15-18, pode ser proposto para as espécies ativas de Fe (III) suportados na estrutura da sílica (GOKULAKRISHNAN, PANDURANGAN e SINHA, 2009; PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow [Fe^{(III)}OOH]^{2+} + H^+$$
(15)

$$[Fe^{(III)}OOH]^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HOO^{\bullet}$$
(16)

 $[Fe^{(III)}OOH]^{2+} \rightarrow [Fe^{(IV)}O]^{2+} + {}^{\bullet}OH$ (17)

 $[Fe^{(III)}OOH]^{2+} \rightarrow [Fe^{(V)}O]^{3+} + HO^{-}$ (18)

Através deste mecanismo, as espécies de Fe<sup>3+</sup>, presentes na superfície do catalisador, reagem com o peróxido de hidrogênio levando à formação de vários intermediários ativos, tais como:  $[Fe^{(III)}OOH]^{2+}$ ,  $[Fe^{(IV)}O]^{2+}$  e  $[Fe^{(V)}O]^{3+}$  para produzir radicais hidroxila (°OH) e hidroperoxila (HO<sub>2</sub>°) que serão responsáveis pela degradação do azocorante. As espécies de Fe<sup>2+</sup> formadas neste mecanismo também reagem com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para gerar Fe<sup>3+</sup>,  $[Fe^{(IV)}O]^{2+}$  e os radicais hidroxila (capazes de degradar o alaranjado de metila), conforme reações abaixo (Equações 19 e 20)

# (GOKULAKRISHNAN, PANDURANGAN e SINHA, 2009; PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^{-}$$
<sup>(19)</sup>

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow [Fe^{(IV)}O]^{2+} + H_2O$$
 (20)

Em relação à concentração inicial de corante no meio reacional, ressalta-se que este também é um importante fator a ser levado em consideração a fim de se garantir a efetividade da reação de Fenton heterogênea. No presente estudo utilizou-se uma concentração inicial de alaranjado de metila de 60 mg L<sup>-1</sup>, em efluentes têxteis reais a concentração de corantes está na faixa de 50 mg L<sup>-1</sup> a 250 mg L<sup>-1</sup> (PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011). Quando a quantidade de alaranjado de metila no meio reacional é muito alta, o número de moléculas do corante adsorvidas na superfície do catalisador aumenta e, consequentemente, a geração de radicais hidroxila na superfície catalítica é reduzida, visto que os sítios ativos estão ocupados pelas moléculas do corante. Além disso, os intermediários em excesso, formados durante a oxidação do corante, provavelmente competem com as moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pelos sítios ativos de Fe(III) disponíveis (PANDA, SAHOO e MOHAPATRA, 2011; ALI, GAD-ALLAH e BADAWY, 2013).

A redução da absortividade no comprimento de onda em que o alaranjado de metila apresenta absorbância máxima (498 nm) corresponde à destruição de grupos cromóforos presentes na molécula do azocorante por radicais gerados no meio reacional (XU e JORDAN, 1988; ABDELMALEK *et al.*, 2006). O comportamento de degradação do corante investigado neste trabalho pode ser atribuído à reatividade do seu grupo cromóforo e a outros sítios reacionais presentes na molécula do alaranjado de metila (BARRETO, SANTANA e AGUIAR, 2016). A oxidação dos azocorantes procede pela adição de um radical hidroxila ao átomo de carbono que suporta a ligação –N=N– (LACHHEB *et al.*, 2002). No entanto, o substituinte -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, grupo não cromóforo, presente na molécula do alaranjado de metila, também é um importante local de ataque por radicais <sup>•</sup>OH (LACHHEB *et al.*, 2002; ABDELMALEK *et al.*, 2006; MAGUREANU, MANDACHE e PARVULESCU, 2007; DEVI *et al.*, 2010). Um possível mecanismo para a degradação deste corante por reagentes Fenton foi proposto por Devi e colaboradores (2010), conforme Figura 4 (seção 2.4).

Sabe-se que a demanda química de oxigênio é um parâmetro que quantifica o oxigênio necessário à oxidação da matéria orgânica e inorgânica contidas em uma amostra quimicamente tratável (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). A fim de verificar a remoção da matéria orgânica nos três testes catalíticos em que as melhores porcentagens de degradação foram obtidas, adotou-se a análise de DQO. Os resultados encontrados estão na Tabela 10.

**Tabela 10.** Porcentagens de remoção de DQO, via reação de Fenton heterogênea, decorridos 120 minutos

Material	Remoção de DQO
$SiO_2/Fe_2O_3 = 5$	46%
$SiO_2/Fe_2O_3 = 10$	31%
$SiO_2/Fe_2O_3 = 20$	12%

Por meio dos dados apresentados na Tabela 10 é perceptível que, além da degradação do corante, os sistemas em estudo foram capazes de promover a mineralização de parte da matéria orgânica em solução, o que pode ser constatado pela remoção de DQO. A literatura mostra que os grupos cromóforos do alaranjado de metila são primeiramente atacados, resultando na descoloração da solução, e, em seguida, a molécula de corante alterada é mineralizada por reagentes Fenton (XU e JORDAN, 1988; ABDELMALEK *et al.*, 2006; MAGUREANU, MANDACHE e PARVULESCU, 2007; DEVI *et al.*, 2010). Entretanto, comparando-se as porcentagens de degradação do corante (Tabela 9) com aquelas de remoção da DQO (Tabela 10) é perceptível que, para um mesmo sistema, a degradação é mais pronunciada quando comparada à diminuição da DQO, demonstrando que nem todo material que foi degradado sofreu o processo de mineralização.

Um parâmetro utilizado para quantificar a atividade de um catalisador é a frequência de renovação (*turnover frequency*, TOF), *f*, o qual corresponde ao número de moléculas que reagem por sítio ativo por segundo, nas condições experimentais (FOGLER, 2012). No presente trabalho foi feita uma estimativa do TOF com base: no número de mols de alaranjado de metila que foram degradados pela reação de Fenton heterogênea; no número de mols de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente em 0,150 g dos materiais sintetizados e no tempo total de reação monitorado (7200 segundos). Utilizou-se a Equação 21 para determinar o valor de *f* de acordo com os dados experimentais obtidos. Os resultados dos cálculos feitos encontram-se dispostos na Tabela 11.

$$f = \frac{\text{mols de corante reagidos}}{\text{mols de Fe}_2 O_3.7200 \text{ s}}$$
(21)

**Tabela 11.** Valores da frequência de renovação, f, para os materiais sintetizados

Razão molar	Teor mássico de	$f(\mathbf{TOF})$
SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre o suporte	(s <sup>-1</sup> )
5	34,7%	2,80 x 10 <sup>-6</sup>
10	21,0%	3,70 x 10 <sup>-6</sup>
20	12,0%	2,92 x 10 <sup>-6</sup>
50	5,0%	3,27 x 10 <sup>-6</sup>
100	2,6%	3,93 x 10 <sup>-6</sup>

Uma tendência uniforme não é notada nos dados apresentados na Tabela 11, porém é perceptível que o maior valor de TOF está associado ao material que apresenta o menor teor mássico de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o suporte, sendo que o contrário também pode ser observado. 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menores e mais bem dispersas sobre o suporte (WEI e IGLESIA, 2004). Esta observação está de acordo com os resultados obtidos na análise de DRX a alto ângulo: para os catalisadores com baixo teor de ferro a inexistência dos picos de difração, característicos de domínios de óxidos de ferro, pode estar associado à presença de partículas metálicas ultrapequenas, ou seja, com médio inferior a 10 nm, e de baixa cristalinidade que se encontram muito bem dispersas sobre o suporte (XIE e TANG, 1990; ARIAS, LÓPEZ-VIOTA e RUIZ, 2008; SCHMAL, 2011; XIA *et al.*, 2011b; LYU, ZHANG e HU, 2015).

Uma das grandes vantagens do uso de catalisadores heterogêneos em sistemas Fenton está relacionada à possibilidade deles serem reutilizados. A fim de avaliar a reutilização dos materiais sintetizados em ciclos consecutivos de reação, realizaram-se testes com o catalisador de razão molar:  $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ . Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 12.

Ciclos	Degradação	f (TOF) (s <sup>-1</sup> )
1°	70%	3,41 x 10 <sup>-6</sup>
2°	61%	3,31 x 10 <sup>-6</sup>
3°	49%	2,76 x 10 <sup>-6</sup>
4°	37%	2,14 x 10 <sup>-6</sup>

**Tabela 12.** Porcentagens de degradação e valores da frequência de renovação, *f*, obtidos após 120 minutos de reação, para quatro ciclos consecutivos de reutilização do catalisador com razão molar  $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ .

Pelos dados da Tabela 12 é perceptível que as porcentagens de degradação do corante bem como os valores de TOF foram reduzidos com o decorrer dos ciclos de reutilização do catalisador com razão molar  $SiO_2/Fe_2O_3 = 5$ , ou seja, há perda de atividade catalítica de um ciclo para outro consecutivo. Este comportamento pode estar relacionado à adsorção das moléculas de alaranjado de metila na superfície do catalisador que dificultam o acesso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aos sítios ativos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, impedindo a formação dos radicais HO<sub>2</sub>• e •OH os quais atuam no processo de degradação do corante (FOGLER, 2012; ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2015).

## 5. Conclusão

No presente trabalho foram realizadas as sínteses, as caracterizações e a avaliação da atividade catalítica dos materiais em estudo (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[Si]MCM-41). Por meio da metodologia de síntese adotada foi possível obter a sílica com estrutura mesoporosa do tipo MCM-41 (resultado confirmado pelas técnicas de difratometria de raios X e adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>). Com o aumento do nível de incorporação do ferro sobre esse suporte uma estrutura menos ordenada pode ter sido formada. Por meio dos espectros obtidos nas regiões UV-Vis foi possível constatar que o ferro suportado na [Si]MCM-41 apresenta coordenação tetraédrica. A provável formação de *clusters* (aglomerados) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a superfície da [Si]MCM-41 foi associada aos catalisadores com razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 e 10, visto que nestes materiais o número de mols de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnados em um grama da [Si]MCM-41 excedeu à capacidade de formação de uma monocamada de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a mesma.

Através dos termogramas de redução com H<sub>2</sub>, verificou-se que o deslocamento dos picos de redução das espécies metálicas dos catalisadores para temperaturas superiores àquelas relatadas na literatura pode ser associado à forte interação metalsuporte (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>). Os valores do grau de redução encontrados são próximos à unidade e decrescentes à medida que o teor metálico sobre o suporte é aumentado. Este comportamento foi associado à possível formação de *clusters* sobre a superfície do suporte para os catalisadores com maior teor mássico de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e, desse modo, o hidrogênio não foi capaz de reduzir o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *bulk*, presente na região mais interna do aglomerado.

Uma vez que o suporte para os catalisadores testados é um material que apresenta características texturais favoráveis à adsorção, foi necessário quantificar a sua contribuição no processo de descoloração do alaranjado de metila. Os resultados dos testes de adsorção foram condizentes com as propriedades determinadas para os catalisadores sintetizados: à medida que o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o suporte foi aumentado, 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 mostrou-se menos significativo.

Nos testes catalíticos realizados, as condições do meio reacional, tais como concentração inicial de corante (60 mg L<sup>-1</sup>), de peróxido de hidrogênio (20 mmol L<sup>-1</sup>) e o pH (2,8), demandaram uma atenção especial a fim de se garantir a efetividade da
reação. Pelos resultados dos testes foi possível verificar que para os catalisadores com maior teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o suporte ([Si]MCM-41) foram obtidas as melhores porcentagens de degradação do corante alaranjado de metila, comportamento atribuído ao fato de que com elevados teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o suporte tem-se um aumento do número de sítios ativos na superfície catalítica e, desta maneira, maior geração de radicais •OH. Por meio da análise de remoção da DQO para os catalisadores com razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5, 10 e 20, foi perceptível que, além da degradação, os sistemas em estudo foram capazes de promover a mineralização de parte da matéria orgânica em solução. O maior valor de TOF foi encontrado para o material que apresenta o menor teor mássico de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o suporte, o que possivelmente está associado ao fato de que com a diminuição do teor de metal sobre a [Si]MCM-41, tem-se partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menores e mais bem dispersas sobre o suporte. Notou-se também que houve perda da atividade do catalisador com razão molar SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 para ciclos consecutivos de reação, o que pode estar associado à adsorção das moléculas de alaranjado de metila na superfície do material.

Por fim, observou-se que o sistema em estudo pode ser promissor na degradação de corantes descartados por indústrias têxteis, representando uma abordagem ambientalmente amigável ao tratamento de águas residuais.

## 6. Sugestões para trabalhos futuros

A fim de verificar a possível lixiviação do ferro para a fase líquida sugere-se que, em trabalhos futuros, sejam exploradas técnicas quantitativas, como por exemplo fluorescência de raios X, avaliando a composição dos catalisadores em momentos anterior e posterior às reações, ou espectroscopia de absorção atômica, analisando a quantidade de ferro nas amostras que passaram pelo tratamento.

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) para os demais catalisadores utilizados nos testes reacionais.

Com o intuito de confirmar a formação de aglomerados (*clusters*) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos catalisadores com razão molar: SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 e 10, a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) poderá ser utilizada.

Um possível mecanismo de degradação do azocorante alaranjado de metila pelos radicais gerados no meio reacional por reagentes Fenton (Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), pode ser proposto pelo monitoramento dos produtos gerados com o decorrer da reação, utilizando um cromatógrafo a gás com detector de massas e também pela exploração de resultados obtidos pela técnica de espectroscopia nas regiões UV-Vis.

O estudo das variáveis do meio reacional que influenciam diretamente as taxas de degradação ou de remoção da matéria orgânica, tais como a concentração inicial de corante, de peróxido de hidrogênio, o pH e o tipo de corante, pode ser explorado com a finalidade de se determinar as condições ótimas e garantir a efetividade da reação de Fenton. Para os testes de reutilização dos catalisadores, sugere-se um tratamento prévio dos materiais entre os ciclos consecutivos de reação, a fim de se eliminar, por exemplo, a interferência das moléculas de corante que se adsorvem sobre a superfície do catalisador e dificultam o acesso do  $H_2O_2$  aos sítios ativos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, impedindo a formação dos radicais  $HO_2^{\bullet}$  e  ${}^{\bullet}OH$  os quais atuam no processo de degradação do corante.

## 7. Referências Bibliográficas

- ABDELMALEK, F.; GHEZZAR, M. R.; BELHADJ, M.; ADDOU, A.; BRISSET J. L. Bleaching and degradation of textile dyes by nonthermal plasma process at atmospheric pressure. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 45, p. 23-29, 2006.
- AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> 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.
- ALI, M. E. M.; GAD-ALLAH, T. A.; BADAWY, M. I. Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation. Applied Water Science, v. 3, p. 263-270, 2013.
- ANDRADE, L. M. Reforma a vapor e oxidativa de etanol para a produção de hidrogênio utilizando catalisadores de ródio suportados em γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>- γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Químicas) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 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.
- APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.** Washington DC. American Public Healh Association, 1998.
- 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.
- ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. Catalysts, v. 5, p. 145-269, 2015.
- ARIAS. J. L.; LÓPEZ-VIOTA, M.; RUIZ, M. A. Partículas superparamagnéticas ultrapequenas de óxido de hierro para aplicaciones biomédicas. Ars Pharmaceutica, v. 49, p. 101-111, 2008.

- BARBENI, M.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; BORGARELLO, E.; SERPONE, N. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. Chemosphere, v. 16, p. 2225, 1987.
- 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.
- BARROCO, G. J. P. **Desenvolvimento de catalisadores baseados em níquel e rutênio para a reforma de Metano.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 83, p. 1323-1338, 2008.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Oxidation of cosmetic wastewaters with H2O2 using a Fe/gamma-Al2O3 catalyst. Water Science and Technology, v. 61, p. 1631-1636, 2010a.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; MENENDEZ, N.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Febearing catalysts. Catalysis Today, v. 151, p. 148-152, 2010b.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; MENENDEZ, N.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Highly stable Fe/gamma-Al2O3 catalyst for catalytic wet peroxide oxidation. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 86, p. 497-504, 2011.
- 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.
- BIGDA, R. J. Fundaments and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. Chemosphere, v. 12, p. 62, 1995.
- BLIN, J. L; SU, B. L. Tailoring pore size of ordered mesopous silicas using one two organic auxiliaries as expanders. Langmuir, v. 18, p. 5303-5308, 2002.

- 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 Pósgraduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo: Prentice Hall, 2002.
- CAI, Q.; LIN, W. Y.; XIAO, F. S.; PANG, W. Q.; CHEN, X. H.; ZOU, B. S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. Microporous and Mesoporous Materials, v. 32, p. 1-15, 1999.
- CARR, S. A.; BAIRD, R. B. Mineralization as a mechanism for TOC removal: study of ozone / ozone – peroxide oxidation using FT-IR. Water Research, v. 34, p. 4036-4048, 2000.
- 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, A.; MA, X.; SUN, H. Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites, degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. Journal of Hazardous Materials, v. 156, p. 568-575, 2008.
- CHENG, C. F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J. **Optimal Parameters for the Synthesis of the Mesoporous Molecular Sieve [Si]-MCM-41**. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, v. 93, p. 193, 1997.
- CISNEROS, R. L.; ESPIZONA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. Chemosphere, v. 48, p. 393, 2002.
- 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.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared by controlled reduction of iron oxides. Applied Catalysis B, v. 83, p. 131-139, 2008.
- CUNHA, M. A.; GIOSA, J. A.; GONÇALVES, I. N.; SANTOS, C. P. **Difração de Raios X, Textura dos Materiais.** Disponível em: < http://www.academia.edu/3712564/Cristalografia>. Acesso em: 02 de mar. 2016.
- DAMASCENO, O. I. C. Remoção de corantes em solução aquosa e efluentes de indústrias têxteis através de adsorção em cabelo humano. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

- 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.
- DIAS, S. C. L. Resumo da Linha de Pesquisa: Síntese e Aplicações da Peneira Molecular MCM-41. Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília. Disponível em: <a href="http://www.unb.br/iq/labcatalise/arquivos/MCM.htm">http://www.unb.br/iq/labcatalise/arquivos/MCM.htm</a>> Acesso em: 24 jan. 2015.
- DOYLE, A. M.; AHMED, E.; HODNET, B. K. The evolution of phases during the synthesis of the organically modified catalyst support MCM-48. Catalysis Today, v. 116, p. 50-55, 2006.
- FABIANO, D. P. Síntese e avaliação de sílica tipo M41S contendo cátions CTA em transesterificação catalítica. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- FIGGS, B. N. Introduction to Ligand Fields. New York: Wiley, 1966.
- 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.
- GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea:** estado del arte. La Plata: Miguel Blesa, 2001.
- GARRIDO-RAMIREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. Applied Clay Science, v. 47, p. 182-192, 2010.
- GOKULAKRISHNAN, N.; PANDURANGAN, A.; SINHA, P. K. Catalytic Wet Peroxide Oxidation Technique for the Removal of Decontaminating Agents Ethylenediaminetetraacetic Acid and Oxalic Acid from Aqueous Solution Using Efficient Fenton Type Fe-MCM-41 Mesoporous Materials. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 48, p.1556-1561, 2009.
- GONÇALVES, M.; CASTRO, C. S.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante azul de metileno em água. Química Nova, v. 32, p. 1723-1726, 2009.
- GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. do C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. Química Nova, v. 36, 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.
- HE, N. Y.; CAO, J. M.; BAO, S. L.; XU, Q. H. Room-temperature synthesis of an Fe containing mesoporous molecular sieve. Materials Letters, v. 31, p. 133-136, 1997.
- HUA, I.; HOFFMANN, M. R. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology. Environmental Science and Technology, v. 31, p. 2237–2243, 1997.
- IUPAC. Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry: Pure Applied Chemistry, v. 31, p. 578, 1972.
- KANG, Y. W.; HWANG, K. Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. Water Research, v. 34, p. 2786-2790, 2000.
- KARTHIKEYAN, S.; TITUS, A.; GNANAMANI, A.; MANDAL. A. B.; SEKARAN, G. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. Desalination, v. 281, p. 438-445, 2011.
- KAUSHIK, P.; MALIK A. Fungal decolorization: Recent advances and future potential. Environment International, v. 35, p. 127-141, 2009.
- KITIS, M.; ADAMS, C. D.; KUZHIKANNIL, J.; DAIGGER, G. T. Effects of ozone/hydrogen peroxide pretreatment on aerobic biodegradability of nonionic surfactants and polypropylene glycol. Environmental Science Technology, v. 34, p. 2305-2310, 2000.
- 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.
- KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURAN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. Química Nova, v. 22, p. 425-428, 1999.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G. de; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química Nova, v. 25, p. 78-82, 2002.
- KURBUS, E. A.; LIMA, R. I.; RAJESHWAR, O. T.; IBANEZ, P. S. **Processos Oxidativos Avançados.** Rio de Janeiro: Pontificia Universidade Católica, 2003.

- KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, N.; YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. Water Research, v. 33, p. 2110-2118, 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. *In situ* oxidation for stabilization of Fe/MCM-41 catalyst prepared by metal organic chemical vapor deposition. Catalysis Communications, v. 8, p. 1719-1723, 2007.
- 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 Research, v. 52, p. 6639-6646, 2013.
- LEITE, P. R. S. Água, bem mais precioso do milênio. Supremo Tribunal de Justiça: Centro de Estudos Jurídicos – CEJ, 2000.
- LIN, S. H.; LIN, C. M.; LEU, H. G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. Water Research, v. 33, p. 1735-1741, 1999.
- LONGATI, A. A.; FERREIRA, W. C.; QUINTÃO, C. M. F.; MALONCY, M. L.; BATISTA, M. S. Conversão química de NO e CO sobre catalisadores à base de óxidos de cobalto ou de ferro. Química Nova, v. 37, p. 221-225, 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/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Química Nova, v. 33, p. 1910-1914, 2010.
- MAGUREANU, M.; MANDACHE, N. B.; PARVULESCU, V. I. Degradation of organic dyes in water by electrical discharges. Plasma Chemistry and Plasma Processing, v. 27, p. 589-598, 2007.
- MARQUES, M. F. V.; JUNIOR, P. A. C.; GUIMARÃES, M. J. C.; COUTINHO, F. M.
  B. Catalisadores metalocênicos: apectos gerais e heterogeneização. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 3, p. 26, 1998.
- MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando Moléculas por seu Tamanho. Química Nova na Escola: Cadernos Temáticos, v. 2, p. 2534, 2001.

- MASCOLO, G.; LOPEZ, A.; JAMES, H.; FIELDING, M. By-products formation during degradation of isoproturon in aqueous solution. I: ozonation. Water Research, v. 35, p. 1695-1704, 2001.
- MELO, A. R. Otimização do reuso de água em lavadores contínuos da indústria têxtil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- MESQUITA, I.; MATOS, L. C.; DUARTE, F.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M. Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon. Journal of Hazardous Materials, v. 237-238, p. 30-37, 2012.
- MESQUITA, P. L. Notas de aula da disciplina: Controle Ambiental na Indústria. Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco-MG, 2013.
- NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. Environment Science Pollution Research, v. 20, p. 2099-2132, 2013.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. Química Nova, v. 30, p. 400-408, 2007.
- OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. do C. Desidrogenação do etilbenzeno sobre compostos de ferro e alumínio. Química Nova, v. 26, p. 170-176, 2003.
- O'NEILL, P. Review of root dynamics in forest ecosystems grouped by climate, climatic forest type and species. Londres: Chapman & Hall, 1995.
- OPPENLANDER, T. Photochemical Purification of Water and Air Treatment. Weinheim (Cambridge): Willey-VCH, 2003.
- ØYE, G.; SJÖBLOMA, J.; STÖCKER, M. A multivariate analysis of the synthesis conditions of mesoporous materials. Microporous and Mesoporous Materials, v. 34, p. 291-299, 2000.
- ØYE, G.; SJÖBLOMA, J.; STÖCKER, M., Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. Advances in Colloid and Interface Science, v. 89-90, p. 439-466, 2001.
- 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> composite. Journal of Hazardous Materials, v. 185, p.359-365, 2011.
- PARSONS, S. Advanced Oxidation Process of Water and Wastewater Treatment. Tumbridge Wells: IWA Publishing, 2004.
- 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.
- PLIEGO, G.; ZAZO, J. A.; GARCIA-MUÑOZ, P.; MUÑOZ, M.; CASASA, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 45, p. 2611-2692, 2015.
- PRADHAN, A. C.; NANDA, B.; PARIDA, K. M.; DASB, M. Quick photo-Fenton degradation of phenolic compounds by Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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.
- RIGG, T.; TAYLOR, W.; WEISS, J. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Chemosphere, v. 22, p. 575, 1988.
- RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. Environmental Biotechnology: principles and applications. New York: McGraw- Hill, 2001.
- 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.
- ROCHA, E. M. R.; VILAR, V. J. P.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. Solar Energy, v. 85, p. 46-56, 2011.
- 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.

- RODRÍGUEZ, J.; PARRA, C.; CONTRERAS, D.; FREER, J.; BAEZA, J. Dihydroxybenzenes: driven Fenton reactions. Water Science and Technology, v. 44, p. 251-256, 2001.
- 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.
- SAMANTA, S.; GIRI, S.; SASTRY, P. U.; MAL, N. K.; MANNA, A.; BHAUMIK, A. Synthesis and Characterization of Iron-Rich Highly Ordered Mesoporous Fe-MCM-41. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 42, p. 3012-3018, 2003.
- SANTANA, C. S.; AGUIAR, A. Effect of biological mediator, 3-hydroxyanthranilic acid, in dye decolorization by Fenton processes. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 104, p. 1-7, 2015.
- SANTANA, C. S.; AGUIAR, A. Effect of Lignin-Derived Methoxyphenols in Dye Decolorization by Fenton Systems. Water Air Soil Pollution, v. 227, p. 48-57, 2016.
- SANTANA, C. S.; REIS, F. B. O. Comportamento de di-hidroxibenzenos na descoloração de corantes por reagentes Fenton (Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco, 2014.
- SCHMAL, M. Catálise heterogênea. Rio de Janeiro: Synergia, 358 p. 2011.
- SHEN, Y.; 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.
- SHI, B.; LI, G.; WANG, D.; FENG, C.; TANG, H. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. Journal of Hazardous Materials, v. 143, p. 567-574, 2007.
- SKOUMAL, M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup> Cu<sup>2+</sup> and UVA light. Applied Catalysis B: Environmental, v. 66, p. 228-240, 2006.
- SMART, L. E.; MOORE, E. A. Solid state chemistry, an introduction. Broken Souden Parkway NW: CRC Press Taylor & Francis Group, 3. ed., p. 95, 2005.

- SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. Water Research, v. 35, p. 2129-2136, 2001.
- TARR, M. A. Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications. New York: Marcel Dekker, 2003.
- TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L. Wastewater engineering treatment and reuse (Metcalf & Eddy). New York: McGraw-Hill, 2003.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados.** Campinas: Universidade Federal de Campinas, 2004.
- 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.
- TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. Chemosphere, v. 53, p. 1211, 2003.
- TUEL, A.; ARCON, I.; MILLET, J. M. Investigation of structural iron species in Fe mesoporous silicas by spectroscopic techniques. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, v. 94, p. 3501-3510, 1998.
- VESILIND, P.A.; MORGAN, S. M. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- VON SPERLING, M. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Vol. 1 – Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, 3 ed., 2005.
- 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.
- XIAOLING, M.; YONG, L.; BINGSEN, Z.; LIDE, Y.; XUEJIAO, W.; SHENG, S. D.; WENJIE, S. Crystal-Phase- and Morphology-Controlled Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanomaterials. European Journal of Inorganic Chemistry, v. 16, p. 2684-2690, 2012.

- 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.
- WANG, X. J.; LI, F. T.; HAO, Y. J.; LIU, S. J.; YANG, M. L. TiO<sub>2</sub>/SBA-15 composites prepared using H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> by hydrothermal method and its photocatalytic activity. Material Letters, v. 99, p. 83-41, 2013.
- 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.
- WEI, X.; ZHOU, Y.; LI, Y.; SHEN, W. Polymorphous transformation of rodshaped iron oxides and their catalytic properties in selective reduction of NO by NH<sub>3</sub>. RSC Advances, v. 5, p. 66141-66146, 2015.
- YANG, J.; MESTL, G.; HEREIN, D.; SCHLÖG, R.; FIND, J. Reaction of NO with Carbonaceous Materials 1. Reaction and adsorption of NO on ashless carbon black. Carbon, v. 38, p. 715-727, 2000.
- YANJUAN, L.; NAN, L.; JINCHUN, T.; XIATIAN, L.; BEIBEI, W.; YUE, C.; DARIU, L.; DIAFAN, Y. TiO<sub>2</sub> supported on rod-like mesoporous silica SBA-15: Preparation, characterization and photocatalytic behavior. Material Research Bulletin, v. 46, p. 2317-2322, 2011.
- YATES, R. S.; STENSTROM, M. K. Gravimetric sampling procedure for aqueous ozone concentrations. Water Research, v. 34, p. 1413-1416, 2000.
- ZHU, W.; YANG, Z.; WANG, L. Application of ferrous hydrogen peroxide for treatment of DSD-acid manufacturing procees wastewater. Water Research, v. 35, p. 2087-2091, 2001.

## 8. Anexos

## 8.1. Curva de calibração



Figura 27. Curva de calibração para a solução estoque de alaranjado de metila.