

Preparação do sistema $Fe_2O_3/ZSM-5$ para uso como catalisador na reação foto-Fenton

(Preparation of $Fe_2O_3/ZSM-5$ system for use as catalyst in photo-Fenton reaction)

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

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria,
Santa Maria, RS, Brasil 97105-900
efoletto@gmail.com

Resumo

Este trabalho objetivou a preparação da zeólita ZSM-5 suportada com nanopartículas de óxido de ferro para uso como catalisador na degradação de um poluente orgânico em solução aquosa a partir do processo foto-Fenton. A zeólita foi preparada usando gel nucleante como indutor de formação da estrutura tipo MFI. Nanopartículas de óxido de ferro foram suportadas sobre a zeólita através da técnica de impregnação incipiente. Além disso, nanopartículas de óxido de ferro foram preparadas para fins de comparação entre as atividades catalíticas na reação foto-Fenton. Os materiais produzidos foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise de adsorção/dessorção de nitrogênio. Os resultados revelaram a formação do sistema $Fe_2O_3/ZSM-5$ com propriedades intrínsecas que resultaram em satisfatória atividade catalítica, sendo superior ao óxido de ferro. Além disso, esse sistema apresentou excelente atividade e estabilidade após três ciclos de reuso. O material $Fe_2O_3/ZSM-5$ produzido neste trabalho apresenta-se como um catalisador promissor para uso na reação foto-Fenton para a degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas.

Palavras-chave: síntese, ZSM-5, Fe_2O_3 , $Fe_2O_3/ZSM-5$, foto-Fenton.

Abstract

The aim of this work was to prepare ZSM-5 zeolite-supported iron oxide nanoparticles for use as a catalyst in the degradation of an organic pollutant in aqueous solution through the photo-Fenton process. ZSM-5 zeolite was prepared using nucleation gel to induce the formation of MFI-type structure. Iron oxide nanoparticles were supported on the zeolite by incipient wetness impregnation technique. Moreover, iron oxide nanoparticles were prepared for comparison purposes of the catalytic activities in photo-Fenton reaction. The produced materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and analysis of nitrogen adsorption-desorption isotherms. The results revealed the formation of $Fe_2O_3/ZSM-5$ system containing intrinsic properties that resulted in a satisfactory catalytic activity, higher than the iron oxide. In addition, the system presented excellent activity and stability after three reuse cycles. The $Fe_2O_3/ZSM-5$ system prepared in this work is a promising catalyst for use in photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants in aqueous solutions.

Keywords: synthesis, ZSM-5, Fe_2O_3 , $Fe_2O_3/ZSM-5$, photo-Fenton.

INTRODUÇÃO

Corantes orgânicos são amplamente usados por diferentes indústrias como têxtil, coureira, de alimentos e farmacêutica e, se descartados de forma inadequada, podem causar sérios problemas ambientais [1]. Processos biológicos e físico-químicos (adsorção, flotação, floculação, filtração, sedimentação, extração) têm sido amplamente utilizados para tratamento de efluentes industriais [2, 3]. Nas últimas décadas, processos oxidativos avançados (POAs) têm recebido grande destaque por ser uma tecnologia emergente para a degradação de poluentes orgânicos em efluentes aquosos. Dentre os diversos tipos de POAs existentes [4], a reação heterogênea Fenton tem sido empregada com sucesso na degradação de diversos poluentes orgânicos

[5-7]. A tecnologia Fenton consiste na combinação de peróxido de hidrogênio e cátions de ferro em um meio aquoso, produzindo radicais altamente reativos (HO^{\bullet}) [8], levando à oxidação do poluente orgânico. Na presença de luz (conhecida como reação foto-Fenton), a velocidade de degradação do poluente aumenta significativamente [9, 10].

Vários materiais sólidos a base de ferro, tais como Fe_2O_3 [11], $ZnFe_2O_4$ [12], $FeOOH$ [13], $CuFe_2O_4$ [14] e $FeWO_4$ [15], têm sido empregados como catalisadores heterogêneos para essa reação. A fim de aumentar a interação entre as moléculas poluentes e os radicais HO^{\bullet} formados na superfície do catalisador, proporcionando maior velocidade da reação, vários materiais têm sido usados como suportes para o ferro, tais como zeólitas [16, 17], argilas [18, 19], carvão ativado [20], nanotubos de

carbono [21], polímeros [22, 23] e óxidos de silício [24] e de alumínio [25]. Devido às suas propriedades intrínsecas, tais como alta porosidade e área específica, estabilidade térmica e alto poder de adsorção [26], as zeólitas têm sido usadas em uma vasta gama de reações, incluindo a Fenton. Em particular, a zeólita do tipo MFI (ZSM-5) [27, 28] contendo ferro (podendo ser incorporado por impregnação incipiente, troca iônica ou rota hidrotérmica) tem provado ser um catalisador eficiente para a reação Fenton [29]. No entanto, a zeólita ZSM-5 mais comumente testada para essa reação é aquela trocada ionicamente com ferro, a qual tem sido usada para a degradação de diferentes moléculas [30-32]. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo suportar nanopartículas de óxido de ferro sobre a zeólita ZSM-5 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$) para posterior uso como catalisador na reação foto-Fenton para degradar o corante amarantho. A ZSM-5 foi preparada usando gel nucleante como indutor de formação da estrutura tipo MFI, enquanto que as partículas de óxido de ferro foram suportadas pelo método de impregnação incipiente. Além disso, óxido de ferro (Fe_2O_3) foi preparado e usado como referência a fim de comparar as atividades catalíticas na degradação do corante.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos materiais

A síntese da zeólita ZSM-5 foi desenvolvida de acordo com a metodologia descrita em [33], o qual emprega gel nucleante como indutor de formação da estrutura tipo MFI. Essa metodologia possui algumas vantagens como a necessidade de baixa quantidade de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, reagente de alto custo) na síntese da zeólita e o curto tempo de cristalização da mesma. A composição molar do gel de síntese foi SiO_2 : 0,033 Al_2O_3 : 0,6 Na_2O : 0,001 TPAOH: 25 H_2O : 0,2 OH^- . O gel nucleante foi preparado com a composição molar SiO_2 : 0,3 Na_2O : 0,05 TPAOH: 24 H_2O : 0,3 OH^- . Essas composições foram determinadas a fim de resultar em uma zeólita com razão Si/Al igual a 30. Como fonte de silício foram empregados silicato de sódio (Na_2SiO_3 , 53% Na_2O e 47% SiO_2 , Sigma Aldrich) e sílica fumê (SiO_2 , 0,2-0,3 μm , Sigma Aldrich). Como fonte de alumínio foi empregado sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Sigma Aldrich]. Na preparação do gel nucleante foi empregado hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH, Sigma Aldrich, 20% v/v). Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , 95,0%, Vetec) foi empregado para reduzir a alcalinidade do meio de forma que o teor de íons OH^- livres atingisse o nível previamente definido. Inicialmente, foi preparado o gel de síntese tomando como base as quantidades estequiométricas previamente estabelecidas e, ao final do processo, foi adicionado 1% (em massa) de gel nucleante. A cristalização do gel de síntese foi realizada pelo método hidrotérmico estático, no interior de copos de teflon acoplados a autoclaves de aço inoxidável, a 170 °C por 24 h. O sólido formado foi lavado com água deionizada e seco por 12 h a 110 °C.

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

Caracterização dos materiais

Os sólidos formados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), usando um difratômetro Rigaku Miniflex 300, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, com passo de 0,03° (em 2 θ) e tempo de aquisição de 0,5 s. O tamanho médio (D) das nanopartículas produzidas de Fe_2O_3 foi determinado através da equação de Scherrer [35]: $D = K \cdot \lambda / (h_{1/2} \cdot \cos\theta)$, onde K é a constante de Scherrer (0,9), λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes (0,1541 nm), $h_{1/2}$ é a largura a meia-altura do pico de maior intensidade e θ corresponde a posição desse pico (neste trabalho, para o óxido de ferro, $2\theta = 35,45^\circ$). Pellet de sílica-alumina (No. 004-16821-00) foi usado como material padrão para aferir o difratômetro de raios X. Área específica, volume de poros e tamanho médio dos poros foram determinados a partir da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio com o aparelho Micromeritics ASAP 2020, onde as amostras foram previamente tratadas a 300 °C sob vácuo. As imagens das partículas das amostras foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, FEI Inspect S50), enquanto os teores de Si e de Al da zeólita ZSM-5 foram determinados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Ensaio catalítico

Para os ensaios foto-Fenton, utilizou-se como molécula poluente-modelo o corante azo amarantho (CAS n. 915-67-3, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$, massa molecular: 604,47 g.mol $^{-1}$), o qual é largamente usado em indústrias farmacêuticas. As reações foram feitas em um recipiente de vidro (béquer de 250 mL) sobre um agitador magnético, com uma lâmpada fluorescente comercial (85 W, Empalux) localizada acima do recipiente. Os experimentos foram realizados empregando

uma relação de 0,5 g de catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ por litro de solução de corante, enquanto que, para o ensaio com o Fe_2O_3 , foram empregados 0,035 g deste material por litro de solução, já que esta quantidade corresponde ao teor de Fe_2O_3 contido no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$. A concentração do corante na solução foi $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A solução foi ajustada ao pH 3 com ácido sulfúrico diluído (H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Antes de iniciar a reação foto-Fenton, a solução (100 mL) foi agitada na presença do catalisador até atingir o equilíbrio de adsorção. Então, adicionaram-se $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e a lâmpada foi ligada, dando início à reação. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. Amostras foram retiradas no decorrer da reação com auxílio de uma seringa acoplada com filtro de $0,45 \mu\text{m}$.

A concentração do corante na solução reacional foi determinada pela leitura da cor em um espectrofotômetro UV-vis (Bel Photonics, SP1105), no comprimento de onda de máxima absorvância, 525 nm. A eficiência de descoloração (ED , %) foi determinada através da seguinte expressão: $ED (\%) = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100$, onde: A_t é a absorvância no tempo de reação t ; A_0 é a concentração inicial de corante, antes da reação. Por último, a reciclabilidade do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ foi estudada a fim de verificar sua eficiência e estabilidade na descoloração da solução após três ensaios consecutivos. A fim de avaliar a estabilidade do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, o teor de ferro lixiviado na solução após a reação foi determinado por espectrometria de absorção atômica de chama (Agilent 240FS).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais

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

A Fig. 2 apresenta as imagens das amostras $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ (Fig. 2a) e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fig. 2b). Pode-se observar na Fig. 2a que os cristais do material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ apresentaram forma irregular, com dimensões na faixa de 2 a $5 \mu\text{m}$. Para o óxido de ferro (Fig. 2b), observam-se aglomerados formados por pequeníssimas partículas com tamanho médio de 4 nm, determinado a partir da equação de Scherrer [35]. Este resultado indica que a metodologia de preparação de óxido de ferro empregado neste trabalho permite a obtenção de partículas em escala nanométrica. Para fins de

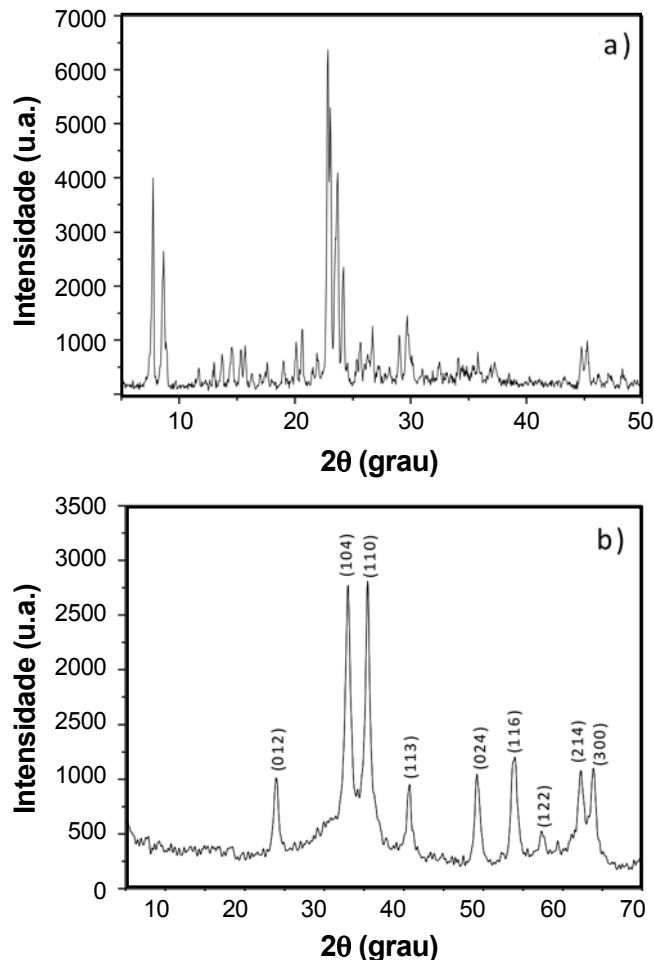


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ e (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of samples (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, and (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.]

comparação, tamanho médio de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 3 nm foi encontrado através do uso do método de síntese sonoquímica [39]. Os teores de Si e de Al determinados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X na amostra ZSM-5, antes da impregnação com óxido de ferro, indicou uma razão Si/Al de 31,5.

A Fig. 3 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fig. 3a), ZSM-5 e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ (Fig. 3b), bem como as suas curvas de distribuição do tamanho de poros (Fig. 3c). Na Fig. 3a, observa-se que as isotermas da amostra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são do tipo IV (de acordo com a classificação IUPAC [40]), com um grande *loop* de histerese, indicando um material com estrutura mesoporosa. Entretanto, essa mesoporosidade pode estar associada aos espaços vazios formados entre os aglomerados de nanocristais [41]. No caso da zeólita ZSM-5 (antes da impregnação com ferro), as isotermas mostradas na Fig. 3b apresentam comportamento do tipo I, indicando que o material apresenta predominância de microporosidade [40]. Para as isotermas correspondentes ao sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ (Fig. 3b), observa-se que o volume de adsorção é alto em pressões relativas baixas ($p/p_0 < 0,1$), indicando

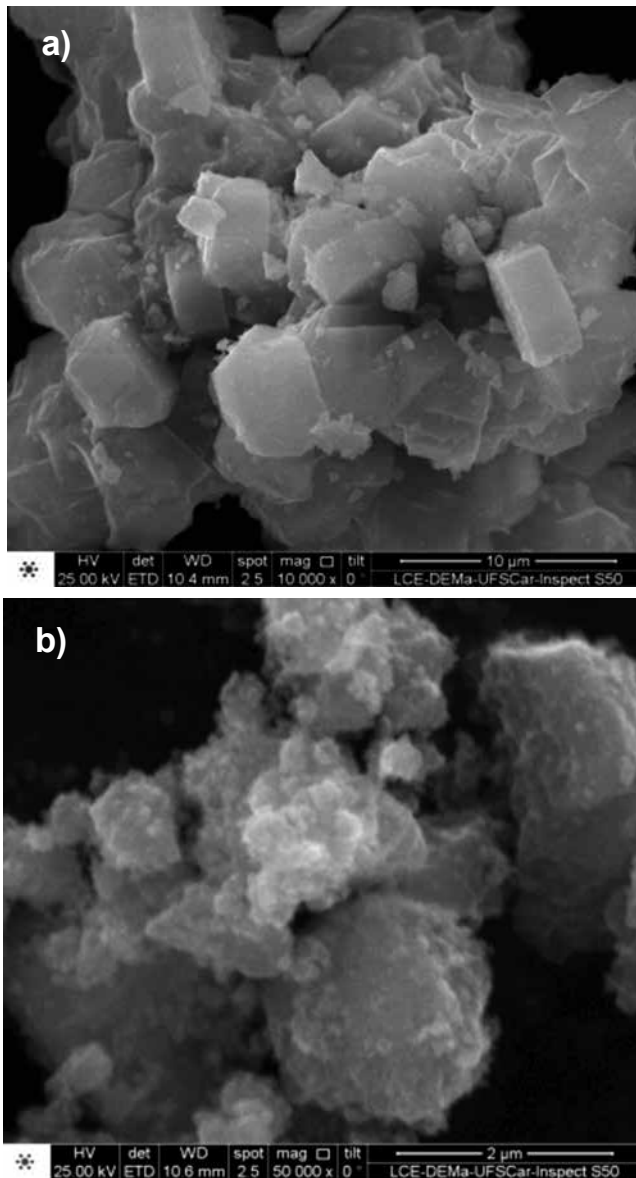


Figura 2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ e (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. [Figure 2: SEM micrographs of samples (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, and (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.]

microporosidade, e observa-se também um *loop* de histerese na região acima de $p/p_0 = 0,4$, indicando presença de mesoporos. Portanto, essa amostra apresenta isotermas cujo comportamento corresponde a uma combinação do tipo I e IV, indicando a presença de microporos associados com mesoporos. Isotermas combinadas do tipo I e IV têm sido reportadas na literatura para descrever o comportamento da zeólita ZSM-5 impregnada com fósforo e boro [41]. Assim, a mesoporosidade do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ pode ser atribuída à contribuição do óxido de ferro mesoporoso suportado sobre a ZSM-5 microporosa. A Fig. 3c aponta que a amostra de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ possui tamanhos de poros distribuídos predominantemente na região mesoporosa ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$), enquanto as amostras ZSM-5 e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ nas regiões de microporos ($d < 2 \text{ nm}$) e micro/mesoporos,

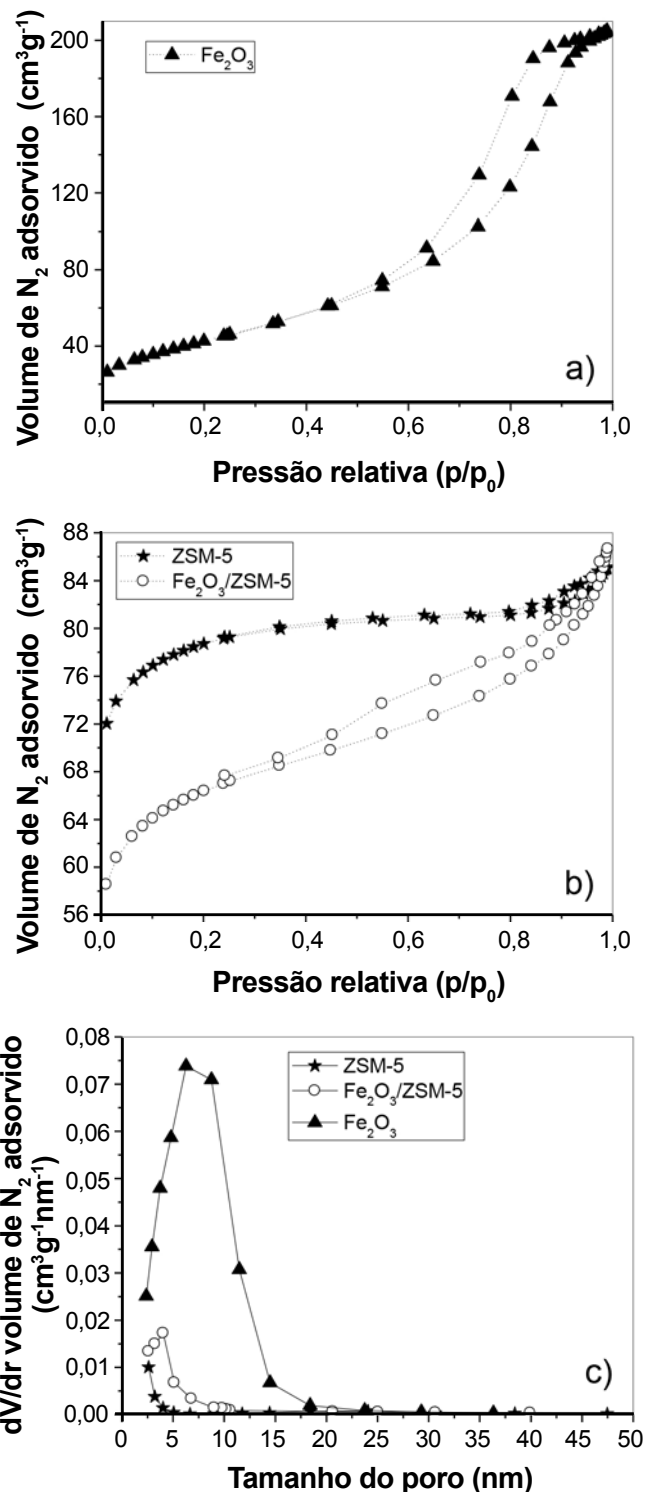


Figura 3: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras (a) Fe_2O_3 , (b) ZSM-5 e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, e suas (c) curvas de distribuição do tamanho de poro.

[Figure 3: Nitrogen adsorption-desorption isotherms of samples (a) Fe_2O_3 , (b) ZSM-5 and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, and their (c) pore-size distribution curves.]

respectivamente. Os parâmetros texturais das amostras encontram-se na Tabela I. Como destaque, pode-se verificar que a impregnação com óxido de ferro sobre a ZSM-5

Tabela I - Propriedades físicas das amostras.
[Table I - Physical properties of samples.]

Amostra	Área ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)			Volume de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)			Diâmetro médio dos poros (nm)
	Área (BET)	Microporosa	Externa	Microporo	Mesoporo	Total	
ZSM-5	264	225	39	0,105	0,030	0,135	2,0
Fe_2O_3	155	0	155	0	0,315	0,315	8,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$	224	174	50	0,081	0,051	0,132	3,5

(sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$) diminuiu o volume de microporos e aumentou o volume de mesoporos quando comparado ao suporte ZSM-5. Esse fato é benéfico para fins catalíticos, pois proporciona uma maior acessibilidade de moléculas reagentes grandes na superfície porosa do catalisador, acelerando a reação.

Atividade catalítica

A Fig. 4 apresenta os resultados da eficiência de decoloração da solução contendo o corante amaranço para os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ e Fe_2O_3 nas condições foto-Fenton (na presença de irradiação) e Fenton (sem irradiação), ambas na presença de peróxido de hidrogênio. Além disso, ensaios preliminares foram realizados apenas com os catalisadores com e sem irradiação ou com peróxido de hidrogênio com e sem irradiação na ausência de catalisador, apresentando eficiências desprezíveis. Logo, atividades catalíticas foram somente observadas nas condições foto-Fenton e Fenton, conforme mostrado na Fig. 4. Entretanto, na condição Fenton, menos de 20% de decoloração foram observados para ambos os catalisadores. Assim, decoloração significativa somente foi observada para o sistema catalisador/luz visível/ H_2O_2 (foto-Fenton). Conforme mostrado na Fig. 4, decoloração total foi obtida em 45 min de reação com o uso do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, enquanto que 55% foi obtido nesse mesmo tempo com o uso do Fe_2O_3 . Isso demonstra que o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ possui uma alta eficiência para degradar o poluente orgânico amaranço. Esse comportamento pode ser atribuído a uma combinação de fatores associados, tais como maior área específica do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ e presença de mesoporosidade, hidrofobicidade do suporte e alta cristalinidade do Fe_2O_3 , resultando em um efeito sinérgico entre os materiais acoplados Fe_2O_3 e ZSM-5. A hidrofobicidade da ZSM-5 facilita a adsorção de moléculas de água, proporcionando um maior contato dessas com as nanopartículas de óxido de ferro suportado, resultando em mais radicais HO^\bullet formados e, assim, aumentando a degradação das moléculas do corante. Além disso, a grande área específica e a mesoporosidade do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ proporcionam maior contato e difusão das moléculas do corante dentro dos poros das suas partículas, contribuindo para o estreito contato entre os radicais HO^\bullet formados e as moléculas do corante, aumentando, assim, a velocidade de reação.

A reciclabilidade do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ foi realizada em três ciclos consecutivos em 45 min de reação cada, cujos resultados estão demonstrados na Tabela II. A eficiên-

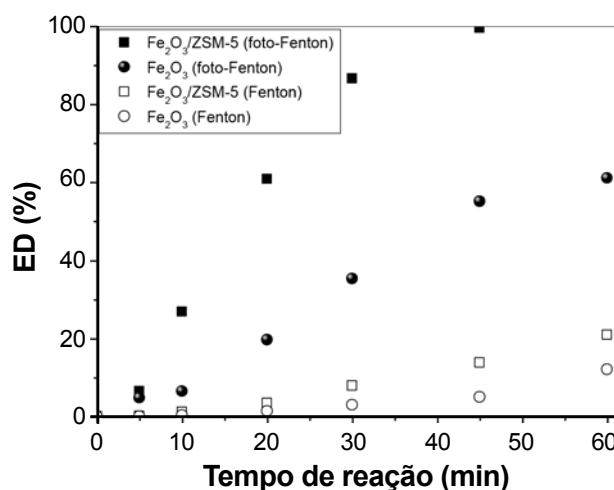


Figura 4: Eficiência de decoloração para os diferentes catalisadores nas reações foto-Fenton e Fenton.

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

cia de decoloração do catalisador após três ensaios consecutivos foi de 90%, demonstrando satisfatória eficiência desse material para a reação foto-Fenton na degradação do corante amaranço. Ainda, o teor de ferro lixiviado foi muito baixo, menos de $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, o qual está bem abaixo do valor estabelecido pela legislação ambiental brasileira (CONAMA) [42] para descarte em efluentes, que é de $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Isso indica uma satisfatória estabilidade do material produzido neste trabalho para uso como catalisador na reação heterogênea foto-Fenton para degradação de poluente orgânico em solução aquosa.

Tabela II - Eficiência de decoloração e lixiviação de ferro do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ após três ciclos consecutivos.

[Table II - Decolorization efficiency and leaching of iron from $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ catalyst after three consecutive cycles.]

Número de ensaios	ED (%)	Ferro lixiviado ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	100	0,75
2	94	0,36
3	90	0,20

CONCLUSÕES

A preparação do material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ apresentada neste trabalho, cuja síntese do suporte ZSM-5 empregando

gel nucleante e sua impregnação com nanopartículas de Fe_2O_3 pelo método de impregnação incipiente, propiciou a formação de um catalisador com propriedades intrínsecas para a reação foto-Fenton. Tais propriedades foram relevantes para a degradação efetiva do corante amaranço, usado como molécula poluente nesta reação. Os resultados mostraram que o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ foi significativamente mais eficiente em relação ao óxido de ferro usado como referência na degradação do corante. Além disso, a eficiência e estabilidade do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ foi altamente mantida após três ciclos de reuso, demonstrando que este catalisador pode ser promissor para a degradação de poluentes orgânicos presentes em soluções aquosas.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- [1] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, *Mutat. Res.* **98** (1982) 101.
- [2] W.L. Liew, M.A. Kassim, K. Muda, S.K. Loh, A.C. Affam, *J. Environ. Manage.* **149** (2015) 222.
- [3] C. Prasse, D. Stalter, U. Schulte-Oehlmann, J. Oehlmann, T.A. Ternes, *Water Res.* **87** (2015) 237.
- [4] J.L. Wang, L.J. Xu, *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* **42** (2012) 251.
- [5] C.G. Anchieta, G.L. Dotto, M.A. Mazutti, R.C. Kuhn, G.C. Collazzo, O. Chiavone-Filho, E.L. Foletto, *Des. Water Treat.* **57**, 33 (2016) 15603.
- [6] E. Casbeer, V.K. Sharma X.Z. Li, *Sep. Purif. Technol.* **87** (2012) 1.
- [7] M.R. Baldissera, M.R.A. da Silva, C.A. Silveira, R.M. Lima, S.A. Maia, M.R. da Silva, D.A. W. Soares, R. Gimenes, *Cerâmica* **60** (2014) 52.
- [8] J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 944.
- [9] C.G. Anchieta, A. Cancelier, M.A. Mazutti, S.L. Jahn, R.C. Kuhn, A. Gundel, O. Chiavone-Filho, E.L. Foletto, *Mater. (Basel)* **7** (2014) 6281.
- [10] X. Lv, Y. Xu, K. Lv, G. Zhang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **173** (2005) 121.
- [11] G.M.S. ElShafei, F.Z. Yehia, O.I.H. Dimitry, A.M. Badawi, G. Eshaq, *Chemosphere* **139** (2015) 632.
- [12] C.G. Anchieta, E.C. Severo, C. Rigo, M.A. Mazutti, R.C. Kuhn, E.I. Muller, E.M.M. Flores, R.F.P.M. Moreira, E.L. Foletto, *Mater. Chem. Phys.* **160** (2015) 141.
- [13] Z. Xu, M. Zhang, J. Wu, J. Liang, L. Zhou, B. Lü, *Water Sci. Technol.* **68** (2013) 2178.
- [14] Y. Wang, H. Zhao, M. Li, J. Fan, G. Zhao, *Appl. Catal. B: Environ.* **147** (2014) 534.
- [15] E.C. Severo, C.G. Anchieta, V.S. Foletto, R.C. Kuhn, G.C. Collazzo, M.A. Mazutti, E.L. Foletto, *Water Sci. Technol.* **73**, 1 (2016) 88.
- [16] F. Chen, Y. Li, W. Cai, J. Zhang, *J. Hazard. Mater.* **177** (2010) 743.
- [17] W. Wang, M. Zhou, Q. Mao, J. Yue, X. Wang, *Catal. Commun.* **11** (2010) 937.
- [18] E.G. Garrido-Ramírez, M.L. Mora, J.F. Marco, M.S. Ureta-Zañartu, *Appl. Clay Sci.* **86** (2013) 153.
- [19] D.V. Kerkez, D.D. Tomašević, G. Kozma, M.R. Bečelić-Tomin, M.D. Prica, S.D. Rončević, Á. Kukovecz, B.D. Dalmacija, Z. Kónya, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45** (2014) 2451.
- [20] H. Lan, A. Wang, R. Liu, H. Liu, J. Qu, *J. Hazard. Mater.* **285** (2015) 167.
- [21] V. Cleveland, J.P. Bingham, E. Kan, *Sep. Purif. Technol.* **133** (2014) 388.
- [22] L.F. González-Bahamón, F. Mazille, L.N. Benítez, C. Pulgarín, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **217** (2011) 201.
- [23] F. Mazille, A. Moncayo-Lasso, D. Spuhler, A. Serra, J. Peral, N.L. Benítez, C. Pulgarín, *Chem. Eng. J.* **160** (2010) 176.
- [24] Z. Miao, S. Tao, Y. Wang, Y. Yu, C. Meng, Y. Na, *Micropor. Mesopor. Mater.* **176** (2013) 178.
- [25] C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio, *Chem. Eng. J.* **268** (2015) 280.
- [26] G. Giannetto Pace, A. Montes, G. Rodríguez-Fuentes, *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, 2nd Ed., Editorial Innovación Tecnológica, Caracas (2000).
- [27] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 4th Ed., Elsevier, Amsterdam (2001).
- [28] E.L. Foletto, N.C. Kuhn, H.J. José, *Cerâmica* **46** (2000) 210.
- [29] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, *Appl. Catal. B: Environ.* **99** (2010) 1.
- [30] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, M.G. Verduna, *Catal. Today* **55** (2000) 61.
- [31] A. Cihanoglu, G. Gündüz, M. Dükkancı, *Appl. Catal. B: Environ.* **165** (2015) 687.
- [32] C. Yaman, G. Gündüz, *J. Environ. Health Sci. Eng.* **13**:7 (2015) 1.
- [33] D. Stamires, Y.L. lam, J. Gorne, R. Wasserman, J.C.M. Ferreira, J. da Silva, "Nucleating gel, process for its preparation, and its use in the synthesis of MFI-typezeolite", WIPO, WO/2006/087337 (2006).
- [34] R.M.R. Zamora, A.A.M. Pérez, R. Schouwenaars, "Process for producing a Fenton-type nanocatalyst of iron oxide nanoparticles supported in porous materials for the oxidation of pollutants present in water", European Patent Office, MX2012000450 (2013).
- [35] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, 3rd Ed., Prentice-Hall Inc., New Jersey (2001).
- [36] W. Qin, C. Yang, R. Yi, G. Gao, *J. Nanomater.* **2011** (2011) 159259.
- [37] Y. Jiao, Y. Liu, F. Qu, A. Umar, X. Wu, *J. Colloid. Interface Sci.* **451** (2015) 93.
- [38] C. Zhang, Z. Yu, G. Zeng, B. Huang, H. Dong, J. Huang, Z. Yang, J. Wei, L. Hu, Q. Zhang, *Chem. Eng. J.* **284**

(2016) 247.

[39] X.N. Xu, Y. Wolfus, A. Shaulov, Y. Yeshurun, I. Felner, I. Nowik, Yu. Koltypin, A. Gedanken, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 4611.

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

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

[42] Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resol. n. 430, 13 de maio (2011).

(*Rec. 02/12/2015, Rev. 06/01/2016, Ac. 19/03/2016*)