



GABRIEL VIEIRA OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE
METILENO**

**LAVRAS – MG
2023**

GABRIEL VIEIRA OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DE Fe/ γ -Al₂O₃ NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Profa. Dra. Cristiane Alves Pereira
Orientadora

**Lavras – MG
2023**

GABRIEL VIEIRA OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DE Fe/ γ -Al₂O₃ NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

EVALUATION OF Fe/ γ -Al₂O₃ IN THE METHYLENE BLUE DEGRADATION

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 14 de julho de 2023.

Profa. Dra. Cristiane Alves Pereira – UFLA

Profa. Dra. Natália Maira Braga Oliveira – UFLA

Profa. Dra. Renata de Aquino Brito Lima Corrêa – UFLA

Prof (a). Dr (a). Cristiane Alves Pereira
Orientadora

**Lavras – MG
2023**

Dedico aos meus queridos pais que sempre me apoiaram e ajudaram ao longo destes anos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pelas oportunidades e foco concedido para concluir este e muitos outros desafios da minha vida.

Aos meus queridos pais Maria Nilza Ferreira Vieira Oliveira e Adail dos Santos Oliveira pelo apoio, disciplina, paciência, tempo, amor e por terem sempre acreditado em mim e no meu potencial. Obrigado por tudo!

A minha irmã Graziely Vieira Oliveira pelo suporte ao longo desses anos.

À Profa. Dra. Cristiane Alves Pereira pela orientação, ensinamentos, incentivo e dedicação ao longo dos anos da minha graduação.

A minha colega Carolina Aparecida de Assis Bernini pelo apoio durante as etapas de síntese.

Aos membros da banca examinadora, pela disposição em contribuir com este trabalho.

Aos meus amigos de curso que estiveram presentes ao longo da graduação. Em especial, à Ana Paula Silva e a Ana Gabriella Reis pela amizade, suporte e por todos os momentos que passamos nessa jornada.

À Universidade Federal de Lavras pela infraestrutura e oportunidades concedidas.

A todos que contribuíram de alguma forma nessa caminhada.

“Por mais difícil que a vida possa parecer, existe sempre algo que você pode fazer e alcançar.” (Stephen Hawking)

RESUMO

A indústria têxtil é uma grande consumidora de água e, conseqüentemente, produz alta quantidade de efluentes. Deste modo, ocasiona problemas ambientais relacionados a poluição de corpos d'água. Um dos contaminantes mais preocupantes neste tipo de efluente são os corantes, os quais em sua maioria, são orgânicos, sintéticos e tóxicos. O uso de Processos Oxidativos Avançados (POA) tem demonstrado vantagens no tratamento de águas residuárias, principalmente a reação Fenton heterogênea, que pode ser conduzida em pH neutro, sem a geração de lodo, utilizando materiais de fácil obtenção e baixo custo, como catalisadores à base de ferro (Fe) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Além disso, essa reação demonstra boa eficiência na remoção de corantes de efluentes têxteis. Neste contexto, o objetivo deste estudo consistiu em avaliar catalisadores de Fe suportados em $\gamma-Al_2O_3$ na degradação do azul de metileno. A obtenção do suporte ocorreu por meio do tratamento térmico de $Al(OH)_3$ (Synth) a $550\text{ }^\circ C$, sendo que uma solução aquosa de nitrato de ferro, precursora da fase ativa, foi introduzida no suporte por meio da técnica de impregnação a umidade incipiente. Foram preparados catalisadores com teores metálicos teóricos de Fe de 5 e 10 % m/m. A partir dos dados de difratometria de raios X (DRX) foi evidenciada a formação da fase $\gamma-Al_2O_3$ em planos cristalinos (2 1 1), (2 2 0) e (2 2 4). A presença de óxido de ferro (Fe_2O_3) foi constatada por meio dos perfis de redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP- H_2), resultados que foram corroborados por medidas de espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta e visível (ERD UV-vis), os quais indicam a presença majoritária de íons Fe^{3+} presente em hematita nos catalisadores. Os resultados de medidas de fisissorção de N_2 mostraram uma redução de até 48% na área superficial específica dos catalisadores quando comparado ao suporte puro. Isso pode ser atribuído ao preenchimento parcial dos poros da $\gamma-Al_2O_3$ pelas espécies metálicas. Dados de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP- NH_3) evidenciaram redução média da acidez superficial de 64%, quando houve a inserção da fase ativa sobre o suporte. O experimento de decomposição de H_2O_2 evidenciou uma maior evolução de O_2 para o catalisador 10Fe/ $\gamma-Al_2O_3$. Os catalisadores se mostraram eficientes para degradar o azul de metileno na reação Fenton heterogênea, apresentando 92% de conversão do contaminante nos 10 min iniciais da avaliação catalítica. Contudo, o aumento do teor de Fe de 5 para 10% m/m não promoveu aumento considerável na degradação do poluente.

Palavras-chaves: Processo Oxidativo Avançado. Óxido de Ferro. Tratamento de Efluentes.

ABSTRACT

The textile industry is a large consumer of water and consequently produces a high amount of effluents. Therefore, it causes environmental problems related to pollution of water bodies. One of the most worrying contaminants in this type of effluent are the dyes which are mostly organic, synthetic and toxic. The use of Advanced Oxidative Processes (AOP) has shown advantages in the treatment of wastewaters. Mainly the heterogeneous Fenton reaction that can be conducted at neutral pH, without slime generating, using easily obtainable and low cost materials, such as iron and hydrogen peroxide. In addition, it demonstrates good efficiency in removing dyes from textile effluents. In this context, the purpose of this study was to evaluate Fe catalysts supported on γ -Al₂O₃ in the degradation of methylene blue. Obtaining the support occurred through the thermal treatment of Al(OH)₃ (Synth) at 550 °C and an aqueous solution of iron nitrate precursor of the active phase was introduced into the support using the incipient moisture impregnation method. Catalysts with theoretical Fe metal contents of 5 and 10 %m/m were prepared. Through X-ray Diffraction (XRD) data the formation of the γ -Al₂O₃ phase was evidenced in the crystal planes (2 1 1) (2 2 0) (2 2 4). The presence of Fe₂O₃ was verified through the Temperature Programmed Reduction with N₂ (TPR-H₂) profiles. Such results were confirmed by Diffuse Reflectance Spectroscopy UV and visible (DRS UV-vis), which results indicate the majority presence of Fe³⁺ ions from the hematite particles in the catalysts. The results of N₂ physisorption measurements showed a reduction of up to 48% in the specific surface area of the catalysts when compared to the pure support. This can be attributed to the partial filling of the γ -Al₂O₃ pores by metallic species. The Temperature Programmed Desorption (TPD-NH₃) data showed an average reduction of 64% in surface acidity when the active phase was inserted on the support. The hydrogen peroxide decomposition experiment showed a greater generation of hydroxyl radicals for the 10Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst. The catalysts were efficient to degrade methylene blue in the heterogeneous Fenton reaction, showing 92% conversion of the contaminant in the initial 10 min of the catalytic evaluation. However, increasing the Fe content from 5 to 10% m/m did not promote a significant increase in pollutant removal.

Keywords: Advanced Oxidative Process. Iron Oxide. Wastewater Treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efluentes produzidos no processo de tecidos de algodão e sintéticos.....	19
Figura 2 – Estrutura da molécula de AM.....	21
Figura 3 – Estruturas de ressonância do AM.....	22
Figura 4 – Formas oxidadas e reduzidas do AM.	22
Figura 5 – Tipos de Processos Oxidativos Avançados.....	23
Figura 6 – Estrutura cúbica da magnetita.	30
Figura 7 – Estrutura cúbica da hematita ao longo do plano (0 0 1).....	31
Figura 8 – Fases da alumina obtidas em diferentes temperaturas.	32
Figura 9 – Representação do esquema de avaliação do decomposição de peróxido de hidrogênio.....	37
Figura 10 – Difractogramas de raios X do suporte e dos catalisadores Fe/ γ -Al ₂ O ₃	39
Figura 11 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e perfis de volume e diâmetro de poros do suporte γ -Al ₂ O ₃ (a) e dos catalisadores Fe/ γ -Al ₂ O ₃ (b-c).....	41
Figura 12 – Perfil RTP-H ₂ dos catalisadores Fe/ γ -Al ₂ O ₃	44
Figura 13 – Perfil DTP-NH ₃ do suporte e catalisadores Fe/ γ -Al ₂ O ₃	45
Figura 14 – Espectros por refletância difusa do suporte γ -Al ₂ O ₃ e catalisadores Fe/ γ -Al ₂ O ₃ . .	47
Figura 15 – Decomposição do H ₂ O ₂ no suporte e catalisadores Fe/ γ -Al ₂ O ₃	49
Figura 16 – Degradação do AM na reação Fenton heterogênea.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reações do processo Fenton.....	26
Tabela 2 – Tamanho do cristalito calculado com plano cristalino (2 2 4).....	40
Tabela 3 – Propriedades texturais do suporte e catalisadores Fe/ γ -Al ₂ O ₃	42
Tabela 4 – Dados de acidez do suporte e catalisadores Fe/ γ -Al ₂ O ₃	46
Tabela 5 – Dados de evolução de O ₂ do suporte e dos catalisadores Fe/ γ -Al ₂ O ₃	50

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Potenciais de Oxidação de algumas substâncias e radicais.	24
Quadro 2 – Reagentes utilizados na síntese do suporte e catalisadores e para avaliação catalítica.....	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	Águas residuárias	16
2.2	Resíduos têxteis e corantes.....	18
2.2.1	O corante azul de metileno	21
2.3	Tratamento de efluentes contendo corantes	23
2.3.1	Processos Oxidativos Avançados	23
2.3.1.1	Fenton	25
2.3.1.2	Fenton Heterogêneo	27
2.4	Catalisadores para reação Fenton heterogênea.....	29
2.4.1	Métodos de Síntese	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1	Preparação do suporte e catalisadores	34
3.2	Caracterização dos catalisadores	35
3.2.1	Difratometria de raio X.....	35
3.2.2	Fisissorção de N ₂	35
3.2.3	Redução a temperatura programada com H ₂	36
3.2.4	Dessorção de NH ₃ a temperatura programada	36
3.2.5	Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-vis	36
3.2.6	Decomposição de peróxido de hidrogênio	37
3.3	Testes catalíticos	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Difratometria de raio X	39
4.2	Dados de fisissorção de N ₂	41
4.3	Redução a temperatura programada com H ₂	44
4.4	Dessorção à Temperatura Programada com NH ₃	45
4.5	Espectroscopia por Refletância Difusa UV-vis	47
4.6	Decomposição de peróxido de hidrogênio	49
4.7	Reação Fenton Heterogênea	51
5	CONCLUSÃO	55
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

O crescimento industrial trouxe diversos avanços e melhorias que contribuíram para o desenvolvimento da sociedade. Contudo, a poluição ambiental é um dos principais impactos negativos deste processo. A geração de efluentes contendo substâncias nocivas e tóxicas é uma preocupação global que vem sendo debatida nas diversas conferências mundiais. Geralmente, as indústrias produzem resíduos, sejam em estado sólido, líquido ou gasoso, em quantidades e concentrações variadas. Deste modo, surge a necessidade do desenvolvimento de tecnologias e métodos adequados para seu tratamento (DONG *et al.*, 2023).

Os efluentes industriais líquidos, normalmente, possuem diversas substâncias orgânicas e inorgânicas que são responsáveis por poluir os recursos hídricos, como por exemplo: fenol, azul de metileno, laranja de metila, chumbo, selênio, cromo, nitritos e nitratos. Além disso, estes compostos apresentam efeitos negativos aos ecossistemas e aos seres humanos devido a sua toxicidade (ZHAO *et al.*, 2018).

No Brasil, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n°430 de 13 de maio de 2011 define as condições, parâmetros e diretrizes para o lançamento de efluentes em corpos d'água receptores. Além disso, a Resolução dispõe que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento, obedecendo as condições e padrões estabelecidos pelos órgãos de regulação ambiental (BRASIL, 2011).

Diante disso, torna-se imprescindível o tratamento do efluente antes de ser lançado em corpos d'água. Como comentado anteriormente, os efluentes comumente são misturas de várias substâncias, dentre elas os compostos orgânicos. Estes são, normalmente, tóxicos e estáveis quimicamente, deste modo, técnicas convencionais de separação e transformação são ineficientes para o tratamento. Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de alternativas eficientes e ambientalmente seguras. Neste sentido, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm destaque no que tange o abatimento destes contaminantes (LOPES, 2020).

As indústrias têxteis são classificadas como umas das principais consumidoras de água potável, que devolvem ao meio ambiente ao final do uso, como água residuária. Dentro desse tipo de indústria, utiliza-se, também, os corantes têxteis, sendo, geralmente, compostos orgânicos sintéticos. Eles são responsáveis por dar cor e brilho aos tecidos, sendo adicionados ao produto, normalmente, na etapa de tingimento. Contudo, estima-se que 20% dos corantes destinados ao processo de tingimento são descartados nos efluentes devido a fatores como a falha de fixação no tecido (YASEEN; SCHOLZ, 2019). Isso faz com que o efluente deste tipo

de indústria tenha alta concentração de corantes. Dentre os diversos tipos de corante, o azul de metileno (AM) é um dos mais utilizados devido as propriedades que este fornece aos tecidos, todavia sua presença em efluentes é preocupante. A fim de promover o tratamento desta água residuária, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm demonstrado boa capacidade para remoção de contaminante, principalmente os métodos que utilizam as reações Fenton e suas modificações (LOPES, 2020).

A reação Fenton faz parte dos POA, compreendendo um conjunto de reações que buscam a geração de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$) por meio de íons de ferro e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O processo Fenton homogêneo ocorre com a reação entre o Fe mássico e o H_2O_2 formando os radicais hidroxilas. As modificações da reação Fenton apresentam vantagens quando comparada ao processo homogêneo, uma vez que pode ser conduzida em pH neutro e sem a geração de subprodutos. Neste sentido, o processo Fenton heterogêneo ocorre com a reação entre o Fe suportado em uma matriz sólida e o H_2O_2 , formando os radicais hidroxilas. Este processo se caracteriza como um dos POA mais vantajosos devido à alta eficiência atrelada a viabilidade econômica, no qual pode ser implementado juntamente com outros processos de tratamento (LOPES, 2020).

Nas reações Fenton heterogêneas é também necessária a presença de íons de ferro, os quais estão presentes nos óxidos de ferro, que são catalisadores heterogêneos na reação. Geralmente, os óxidos de ferro são encontrados na natureza na forma da hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e wustita (FeO) com valências Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} . Ao adicionar o peróxido de hidrogênio em um meio em que contêm os íons Fe, há a decomposição do H_2O_2 produzindo os radicais hidroxilas. Estes, por sua vez são os responsáveis por degradar os poluentes orgânicos, como os corantes têxteis, dos efluentes (LOPES, 2020).

Os catalisadores podem ser mássicos e com a finalidade de melhorar a estabilidade da fase ativa, normalmente, são utilizados suportes, materiais que tem o objetivo de manter a fase ativa dispersa para uma boa atividade catalítica. Além disso, devido as características texturais e químicas, os suportes podem aumentar o desempenho catalítico. Neste sentido, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ têm destaque por ser uma material de baixo custo e elevada área superficial. Além disso, é uma material a base de alumínio (Al), o qual é comumente encontrado na crosta terrestre (ALI *et al.*, 2016).

Diante do exposto, este estudo teve como objetivo principal avaliar o desempenho de catalisadores a base de Fe suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na degradação do corante azul de metileno por meio da reação Fenton heterogênea. Como objetivos específicos pode se citar a obtenção da fase metaestável $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir do tratamento térmico do hidróxido de alumínio (Synth), a

síntese dos catalisadores a base de ferro por meio da técnica de impregnação a umidade incipiente e a avaliação das propriedades texturais e físico-químicas tanto do suporte quanto dos catalisadores por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), medidas de adsorção/dessorção de N_2 , redução a temperatura programada com H_2 (RTP- H_2), dessorção a temperatura programada com NH_3 (DTP- NH_3) e espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta e visível (ERD UV-vis). Além disso, foi avaliado o desempenho dos materiais na decomposição do peróxido de hidrogênio, ou seja, na formação dos radicais hidroxilas. Os catalisadores relatados neste estudo poderão ser utilizados em situações para degradação do azul de metileno, como em efluentes industriais, principalmente, da indústria têxtil.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Esta seção tem como intuito apresentar os principais poluentes aquáticos, as fontes emissoras e os efeitos danosos que estes poluentes ocasionam ao meio ambiente e a saúde humana. Os resíduos da indústria têxtil são brevemente descritos com o objetivo de apresentar essa fonte poluidora de destaque. Por fim, são apresentadas as principais formas de tratamento, em especial, os Processos Oxidativos Avançados com o uso de catalisadores, para a degradação dos resíduos têxteis.

2.1 Águas residuárias

A industrialização é um fator de suma importância no desenvolvimento econômico dos países. Contudo, a liberação inadequada de resíduos industriais no meio ambiente é uma consequência negativa. Neste sentido, o rápido crescimento urbano, industrial e agrícola ocasionou uma redução considerável na qualidade das águas superficiais e subterrâneas. Deste modo, a geração de águas residuárias provenientes das diversas atividades humanas, tem se tornado um sério problema ambiental que necessita de tratamento adequado (DONG *et al.*, 2023).

Geralmente, os resíduos industriais podem ser divididos em dois grupos, os perigosos e os não perigosos, que podem ser sólidos ou líquidos. Os resíduos sólidos são definidos como aquele no estado sólido ou semi-sólido resultante de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e de serviços. Sendo classificados como: classe I (perigosos), classe II (não perigosos), classe IIA (não inertes) e classe IIB (inertes) (ABNT, 2004).

Os resíduos não perigosos não causam riscos ambientais e à saúde, sendo produzidos a partir do papelão, plástico, ferro, vidro e outros. Por outro lado, os resíduos perigosos são águas industriais residuárias que causam danos ao meio ambiente e à saúde, como resíduos inflamáveis e os poluentes atmosféricos, terrestres ou aquáticos. Os efluentes industriais podem ser classificados em três categorias, água residuária, efluente sólido e efluente gasoso. Contudo, pode haver substâncias presentes nas três classes, como os sólidos suspensos e a precipitação de sólidos (SOM; ROY; SAHA, 2020).

As águas residuárias são definidas como qualquer água que tenha suas características físicas, químicas e biológicas afetadas pela ação humana, podendo ser originárias de diversas fontes (PALANI *et al.*, 2021), como por exemplo:

- Domésticas: são águas descarregadas de lugares de habitação, como do lar, escolas, clínicas médicas, escritórios comerciais, centros comerciais, restaurantes, dentre outros. Essas águas são resultantes de atividades humanas do dia a dia, como no preparo de alimentos, descargas de banheiros, limpeza de espaços e objetos.
- Industriais: são as águas advindas de processos industriais que utilizam água de abastecimento para a produção de produtos e bens de consumo, como por exemplo as indústrias farmacêuticas, têxteis, de alimentos, de bebidas, de construção civil, química, cosmética, de papel e celulose.
- Atividade agrícola: são as águas produzidas durante o cultivo agrícola, como por exemplo em lavouras e plantações de laranja, soja, feijão, milho, arroz, café e açúcar. Estas águas podem conter grande quantidade de pesticidas, fertilizantes, metais e outros compostos aplicados nas plantações.

As águas residuárias podem conter poluentes químicos, físicos e biológicos, sendo que a concentração de cada poluente varia de acordo com o tipo da fonte emissora. Dados estimam que dois terços da população mundial vivem em áreas onde ocorre escassez hídrica por pelo menos um mês ao ano, o que torna o tratamento de águas residuárias de grande importância (MÄHRINGER *et al.*, 2021).

A principal diferença entre contaminante e poluente é que o primeiro resulta do desvio da composição normal da substância no meio ambiente. O segundo ocorre quando a substância está presente no ambiente em concentrações maiores que as naturais devido a ação humana, possuindo efeito negativo sobre o meio ambiente (MÄHRINGER *et al.*, 2021).

Os tipos de poluição da água são:

- Química: os agentes contaminantes são resíduos tóxicos, que tendem a acumular no meio ambiente e no corpo dos seres vivos. Como por exemplo, metais pesados (chumbo, cromo, mercúrio e cádmio), inseticidas e o diclorodifeniltricloroetano (DDT).
- Física: os contaminantes alteram as características físicas da água, podendo ser divididas em poluição térmica e poluição por sólidos.
 - A poluição térmica ocorre quando a água é aquecida ou resfriada nos processos industriais, como em sistemas de refrigeração, resfriamento, siderúrgicas e usinas termoelétricas, sendo ao final do uso lançada em corpos d'água.

- A poluição por sólidos é proveniente de esgotos industriais e domésticos e da erosão de solos carregados pelas chuvas.

- Biológica: os poluentes são relacionados aos sistemas sanitários, podendo conter microrganismos patogênicos, bactérias, vírus, protozoários e vermes.

Já os contaminantes podem ser classificados em:

- Impurezas em suspensão: algas, protozoários, fungos, areia e argila.

- Impurezas no estado coloidal: corantes e sílica.

- Impurezas dissolvidas: sais de cálcio e magnésio, óxido de ferro, óxido de manganês, chumbo, cobre, zinco, iodo, flúor, compostos fenólicos, nitritos, nitratos e gases.

É visto uma alta demanda por água potável no mundo, principalmente para o consumo humano e as atividades industriais. Em diversas vezes as águas disponíveis, tanto superficiais quanto subterrâneas, estão contaminadas por efluentes industriais. Essas águas residuárias são nocivas à saúde humana, e o uso prolongado pode ocasionar doenças graves como febre tifoide, hepatite e erupções cutâneas (SOM; ROY; SAHA, 2020).

Estudos listam cerca de 600 poluentes orgânicos e inorgânicos presentes na água. Dentre eles, os corantes oriundos das indústrias têxteis são um dos maiores causadores de danos ao ecossistema aquático, mesmo quando em baixas concentrações. Estimativas indicam a existência de aproximadamente 10000 tipos de corantes sintéticos e uma produção mundial de 7×10^5 toneladas por ano (ABBAS, 2022).

2.2 Resíduos têxteis e corantes

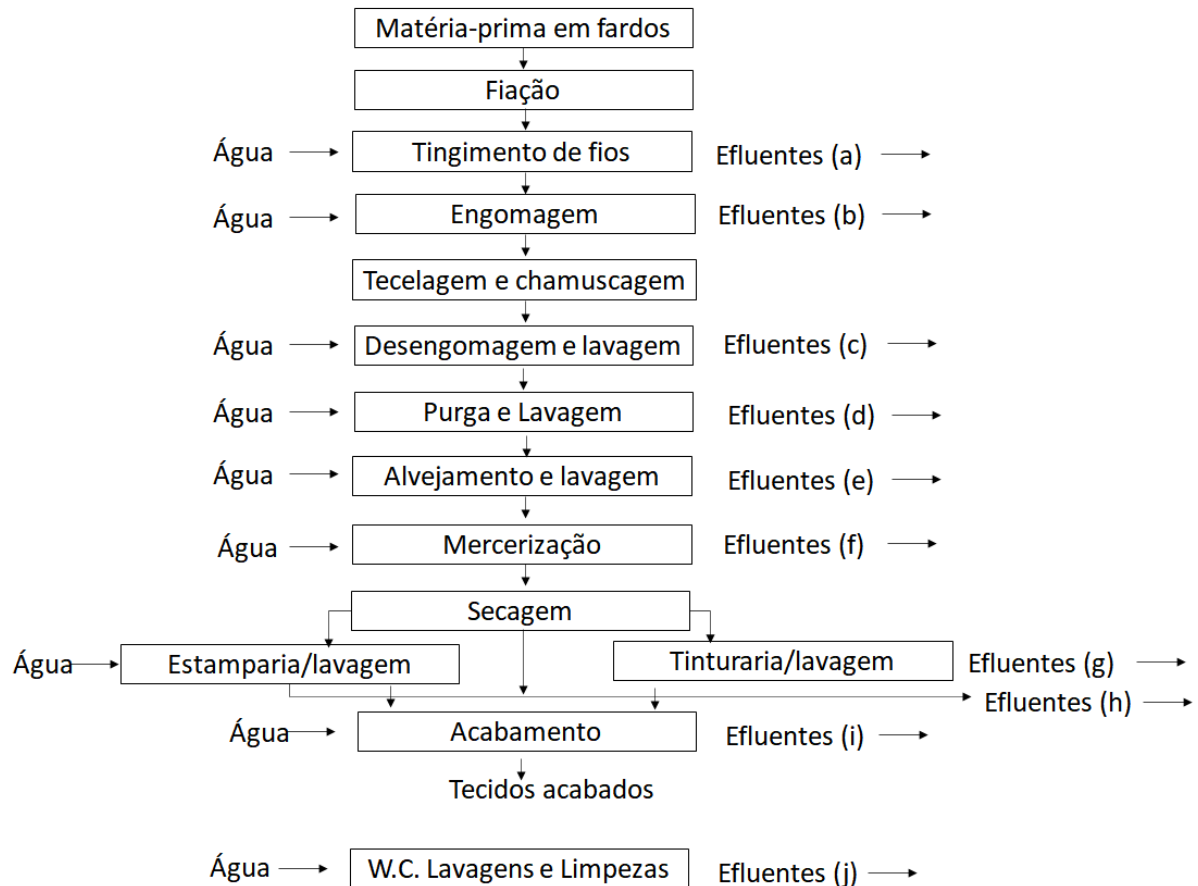
O aumento da demanda por produtos à base de tecidos ocasionou o crescimento da indústria têxtil e proporcionalmente o aumento de efluentes advindos desta atividade. O efluente deste tipo de indústria é considerado um dos mais tóxicos entre os setores industriais, devido ao volume produzido e sua composição, pois contém ácidos, bases, materiais orgânicos e inorgânicos, sólidos dissolvidos e corantes (SOUZA; ANTUNES, 2013).

Nos efluentes têxteis estão presentes os corantes, que são tóxicos, cancerígenos e mutagênicos para os organismos vivos. Além disso, a sua presença em um sistema aquático ocasiona o aumento da demanda química e bioquímica de oxigênio e impede a passagem de

luz solar, originando problemas para as plantas fotossintéticas e para o desenvolvimento de espécies de animais aquáticos (SARAYU; SANDHYA, 2012).

A Figura 1 apresenta um esquema de produção de tecidos em algodão e sintéticos e a caracterização dos efluentes produzidos no processo.

Figura 1 – Efluentes produzidos no processo de tecidos de algodão e sintéticos.



Legenda: (a) DBO alta, muitos sólidos e pH neutro a alcalino; (b) e (c) pH neutro, temperatura, DBO e teor de sólidos totais elevados; (d) temperatura elevada e altos teores de DBO, alcalinidade e teor de sólidos totais; (e) DBO elevada, pH alcalino e muitos sólidos; (f) DBO baixa, pH fortemente alcalino e poucos sólidos; (g) pH neutro a alcalino, muitos sólidos e alta DBO; (h) elevada DBO, pH alcalino; (i) elevada DBO e pH alcalino; (j) DBO, sólidos e pH alcalino.

Fonte: Adaptado de Braile e Calvacanti (1993).

O processo de tingimento é uma etapa importante na fabricação de tecidos. Nessa fase ocorre a adição de cor às fibras e envolve vários passos, no qual a parte de lavagem consome uma grande quantidade de água, e conseqüentemente, gera efluentes proporcionalmente. Estima-se que seja necessário 200 L de água para 1 kg de produto, e que 20% da massa de corantes consumida pela indústria têxtil são descartadas como efluentes. O principal motivo da perda é relacionado à fixação incompleta do corante ao tecido durante o tingimento (SOUZA; ANTUNES, 2013; YASEEN; SCHOLZ, 2019).

Os corantes podem ser divididos em dois grupos, naturais ou sintéticos. Os sintéticos são produzidos em distintas cores, o que os torna mais utilizados quando comparados aos corantes naturais. Os corantes sintéticos podem ser classificados em diferentes classes de acordo com a estrutura química e o modo de aplicação (YASEEN; SCHOLZ, 2019). De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), as classificações mais comuns são:

- **Ácidos:** são os corantes solúveis e que possuem pelo menos um grupo sulfônico ($-SO_3^-$) em sua estrutura química, apresentando uma forte afinidade com as fibras do tecido.
- **Azoicos:** possuem característica de serem insolúveis em água, de modo que a fibra tem que ser impregnada com um agente de acoplamento com o intuito de que o corante se fixe nela. Este tipo de corante possui no mínimo um grupo $-N=N-$ em sua constituição.
- **Branqueadores:** são os corantes que apresentam grupos carboxílicos azometino ($-N=CH-$) ou etilênicos ($-CH=CH-$) ligados a anéis aromáticos em suas estruturas químicas.
- **A Cuba:** este tipo é insolúvel em água, sendo aplicado com ditionito em solução alcalina para se fixar à fibra de tecido. Apresentam mais de um anel aromático em sua estrutura química.
- **Diretos:** são corantes solúveis em água que possuem mais de uma cadeia química azo, interagindo com a fibra de tecido por forças de van der Waals.
- **Dispersivos:** são insolúveis em água, e aplicados por meio de suspensão. Não apresentam grupos azos em suas cadeias químicas.
- **de Enxofre:** são insolúveis em água e apresentam em sua estrutura química polissulfetos ($-S_n-$).
- **Pré-Metalizados:** apresentam íons metálicos ligados em suas estruturas químicas.
- **Reativos:** possuem grupos químicos eletrofílicos reativos, que formam ligações covalentes com os principais sítios de ligação da fibra do tecido.

A composição do efluente que contém corantes depende, principalmente, de cada fábrica, do país de instalação, do processo e equipamentos utilizados, do tipo de tecido produzido e dos produtos químicos aplicados. As concentrações de corantes em águas residuárias de indústrias têxteis pode variar de 10 até 800 mg/L, dependendo muito de fatores de produção (YASEEN; SCHOLZ, 2019).

Os corantes são de fácil identificação aos olhos humanos, e geralmente, possuem alta estabilidade química. As complexas estruturas moleculares são projetadas para serem resistentes ao desbotamento por produtos químicos e altas temperaturas. Essas características dificultam a remoção desse tipo de poluente, surgindo a necessidade de estudos e investigações de novas técnicas para tratamento deste resíduo (GUPTA *et al.*, 2004).

2.2.1 O corante azul de metileno

O azul de metileno é um dos tipos de corantes da indústria têxtil que representa perigos aos organismos vivos. É catiônico e solúvel em água, devido a isso, é muito empregado para o tingimento de produtos de algodão, lã, papel, seda e couro. Além disso, possui propriedades que conferem aos tecidos brilho. Assim como os outros tipos de corante, quando despejado em corpos d'água provoca efeitos negativos para o ambiente aquático. Quando em altas concentrações, o AM causa sérios riscos à saúde humana, como danos ao sistema nervoso, queimaduras nos olhos e câncer (GUPTA *et al.*, 2004).

O AM é um corante heterocíclico aromático com peso molecular de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3$. É altamente solúvel em água e em condições ambientes forma uma solução aquosa estável. O composto faz parte da classe de corante de polimetina e é carregado positivamente (KHAN *et al.*, 2022). A estrutura da molécula AM é mostrada na Figura 2.

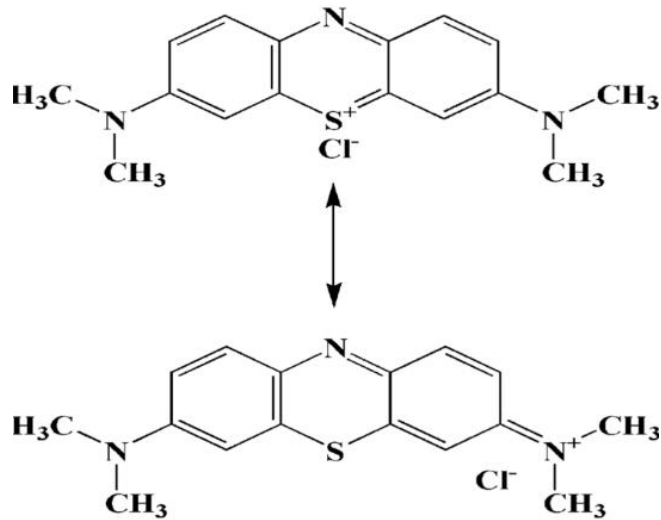
Figura 2 – Estrutura da molécula de AM.



Fonte: Khan *et al.* (2022, p.3).

As diferentes estruturas de ressonância da molécula de AM são apresentadas na Figura 3.

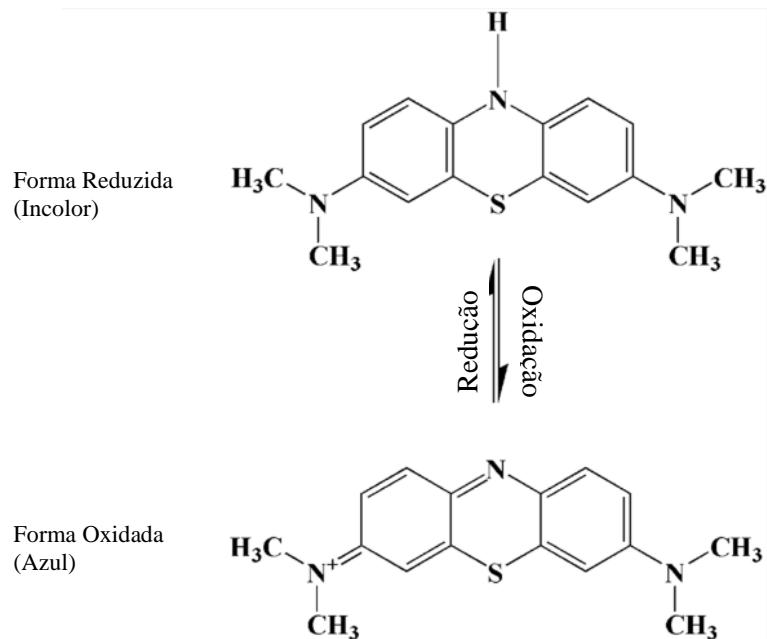
Figura 3 – Estruturas de ressonância do AM.



Fonte: Khan *et al.* (2022, p.3).

O AM possui uma cor azul intensa característica do estado oxidado e é incolor no estado reduzido. As estruturas químicas dos estados oxidado e reduzido se encontram na Figura 4.

Figura 4 – Formas oxidadas e reduzidas do AM.



Fonte: Adaptado de Khan *et al.* (2022).

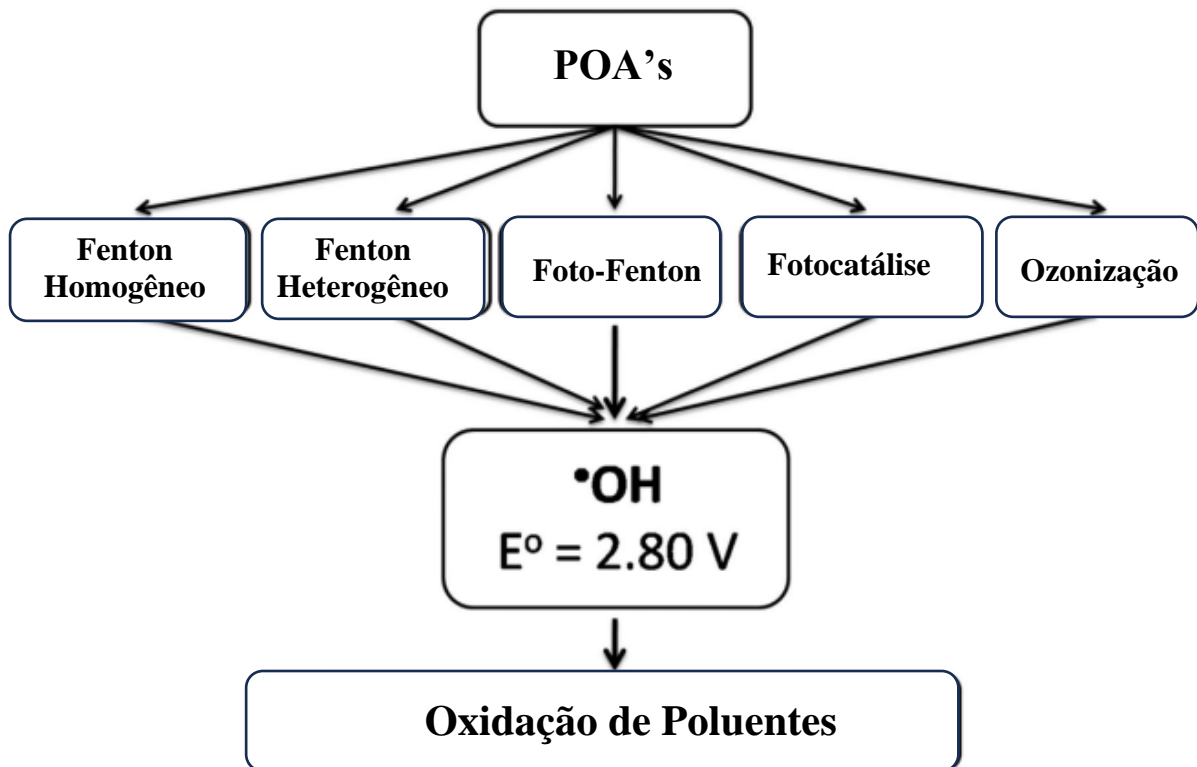
2.3 Tratamento de efluentes contendo corantes

Devido a problemática dos corantes têxteis, muitos tratamentos são aplicados para limitar ou eliminar sua presença em meio aquático. Há diferentes técnicas para o tratamento dos efluentes da indústria têxtil, como os POA, incluindo as reações Fenton homogênea e Fenton heterogênea.

2.3.1 Processos Oxidativos Avançados

Os POA compreendem as reações Fenton homogênea, Fenton heterogênea, foto-Fenton, fotocatalise, ozonólise, eletro-Fenton, dentre outros. Essas reações produzem os radicais hidroxilas, que devido ao elevado potencial de oxidação, 2,80 V, são os responsáveis por oxidar os poluentes. Este esquema é apresentado na Figura 5 (LOPES, 2020; PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012).

Figura 5 – Tipos de Processos Oxidativos Avançados.



Fonte: Adaptado de Pereira, Oliveira e Murad (2012, p.286).

As principais vantagens associadas ao uso de métodos fundamentados em POA são: podem modificar quimicamente substratos até a sua completa mineralização, não possuem especificidade química, podem ser aplicados em tratamentos em que a concentração de

poluente seja baixa e, também, para reduzir a concentração de contaminantes formados em etapas de pré-tratamento (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Os Processos Oxidativos Avançados são baseados na geração de espécies reativas de oxigênio, os radicais hidroxilas. Devido ao elevado potencial de oxidação, estes radicais hidroxilas podem promover a degradação de vários poluentes, sendo caracterizados pela capacidade de oxidação total ou parcial do poluente (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). O potencial de oxidação do $\text{OH}\cdot$ perde apenas para o flúor conforme mostrado no Quadro 1.

Quadro 1 - Potenciais de Oxidação de algumas substâncias e radicais.

Oxidantes	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor (F_2)	3,06
Radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$)	2,77
Oxigênio diatômico (O)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Permanganato (MnO_4^-)	1,67
Hipoclorito (ClO_4^-)	1,43
Cloro (Cl_2)	1,36
Cromo VI (Cr)	1,33
Oxigênio (O_2)	1,23

Fonte: Adaptado de Souza e Antunes (2013).

Os radicais hidroxilas reagem rapidamente e de modo não seletivo com os compostos orgânicos, sendo que a reação pode ocorrer de diferentes formas, como por adição a dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas alifáticas. Como resultado, têm-se reações, transformando os corantes em espécies orgânicas mais simples ou até mineralizadas, como CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (LOPES, 2020).

Os compostos orgânicos que possuem ligações insaturadas são mais susceptíveis para reagir com os radicais hidroxilas quando comparado com moléculas saturadas. Destaca-se que a reatividade diminui com a diminuição do peso molecular e o aumento do nível de oxidação. Além disso, a degradação pode variar em relação a constante de velocidade, a qual possui maiores valores quando em meios ácidos (LOPES, 2020).

As Equações 1 a 6 descrevem quatro diferentes mecanismos pelo quais os radicais hidroxilas podem reagir com poluentes orgânicos (LOPES, 2020). A Equação 1 representa as reações de adição eletrofílica, sendo predominante em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, nos quais os radicais hidroxilas reagem com as insaturações formando os radicais orgânicos.



As Equações 2 e 3 representam as reações de abstração de hidrogênio, ocorrendo geralmente em hidrocarbonetos alifáticos. Neste tipo de reação a formação dos radicais é centrada no carbono, como mostra a Equação 2.



Por outro lado, a Equação 4 é relacionada à transferência eletrônica, no qual o radical hidroxila obtém um elétron de um composto substituinte orgânico.



Por fim, as Equações 5 e 6 representam reações de interações de radicais.



A seguir serão dadas informações a respeito das reações Fenton homogênea e Fenton heterogênea.

2.3.1.1 Fenton

O processo Fenton é considerado um dos POA mais viáveis economicamente. Desde que J. Fenton descobriu que H_2O_2 pode ser ativado por íons Fe^{2+} para oxidar o ácido tartárico, a reação Fenton e suas variações são utilizadas para o tratamento de águas residuárias. O processo Fenton convencional é um processo homogêneo que se inicia com a ativação do peróxido de hidrogênio por Fe^{2+} formando os radicais hidroxila. Os íons do Fe são regenerados por meio da reação do Fe^{3+} com o peróxido de hidrogênio formando os radicais hidroperoxil ($HO_2\cdot$), como descrito a seguir. Todavia, o radical $HO_2\cdot$ possui menor capacidade de redução

($E^0=1,42$ V) se comparado ao $\text{HO}\cdot$. O processo Fenton tem alto poder redox podendo degradar a maioria dos contaminantes orgânicos de maneira não seletiva (; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; LOPES, 2020; ZHU *et al.*, 2019).

O processo Fenton envolve uma série de reações que podem ser divididas em três grupos: Iniciação, no qual são formadas as espécies reativas de oxigênio ($\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\text{H}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$), propagação, no qual as espécies reativas vão reagir com os compostos orgânicos formando radicais aquil ($\text{RO}\cdot$) e peroxil aquil ($\text{RO}_2\cdot$), e por fim, ocorre as reações de terminação com os radicais reagindo entre si (LOPES, 2020; ZHU *et al.*, 2019). Na Tabela 1 estão agrupadas as reações com as respectivas constantes de velocidade obtidas a temperatura ambiente.

Tabela 1 - Reações do processo Fenton.

Etapas	Reações	Constante de velocidade ($\text{mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$)
Iniciação	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}\cdot + \text{OH}^-$	40-27
	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$	0,001-0,01
	$\text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2\cdot^-$	pKa=4,8
Propagação	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$(1,7-4,5) \times 10^7$
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}\cdot$	0,5 e 3
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}\cdot + \text{OH}^-$	16 e 0,13
	$\text{RH} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$>10^8-10^9$
	$\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\cdot$	-
	$\text{R}\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{RH} + \text{Fe}^{3+}$	-
	$\text{R}\cdot + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Fe}^{2+}$	-
Finalização	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$3,3 \times 10^7$
	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \times 10^8$
	$\text{HO}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^9$
	$2\text{HO}\cdot + 2\text{HO}\cdot \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$7,15 \times 10^9$
	$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$2,3 \times 10^6$
	$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7,1 \times 10^9$

Etapas	Reações	Constante de velocidade (mol ⁻¹ ·L·s ⁻¹)
	$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R-R$	-

Fonte: Adaptado de Zhu *et al.* (2019).

O uso desse método para o tratamento de efluentes se deve, principalmente, a sua praticidade, pois a reação ocorre em temperatura e pressão ambiente e pode ser aplicado a diversos tipos de poluentes. Além disso, o Fe é um dos materiais mais abundantes na crosta terrestre (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Contudo, o processo Fenton homogêneo apresenta algumas desvantagens, como por exemplo: intervalo de trabalho de pH limitado, devido a necessidade de conduzir a reação em pH ácidos (pH<4) para não ocorrer precipitação do Fe e há, também, dificuldades para reutilização do íons Fe²⁺ (LOPES, 2020).

Considera-se a etapa de regeneração dos íons Fe²⁺ a partir do Fe³⁺ como a limitante do processo Fenton. Isso ocorre, pois, a constante de velocidade desta reação é muito pequena, no intervalo de 0,001-0,01 mol⁻¹·L·s⁻¹. Também, para regeneração, há o consumo de peróxido de hidrogênio e formação de HO₂[•], sendo inferior ao HO[•] quando comparado o potencial de redução (LOPES, 2020; ZHU *et al.*, 2019).

Na tentativa de contornar as desvantagens do processo Fenton homogêneo há estudos do processo Fenton heterogêneo. Neste tipo de reação as espécies ativas de ferro são dispostas sobre uma matriz sólida. Deste modo, a reação ocorre nos sítios ativos presentes na superfície do material (LOPES, 2020).

2.3.1.2 Fenton Heterogêneo

As reações do tipo Fenton heterogênea são semelhantes à do tipo Fenton convencional, diferindo por serem reações heterogêneas entre o H₂O₂ e o Fe em suas diversas formas suportado em uma matriz sólida para produzir radicais hidroxilas. Esse tipo de reação apresenta vantagens quando comparada a Fenton homogênea, por exemplo: pode ocorrer em pH neutro, não sendo necessária a acidificação e neutralização do meio, evitando, deste modo, a formação de lodo, os catalisadores podem ser reutilizados e regenerados, facilitando a operação no tratamento de efluentes, há baixa formação de íons de ferro livre, permitindo a integração com outros métodos de tratamento do efluente, como filtração e coagulação (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012).

O estudo de reações Fenton heterogênea foi considerável a partir de 1990, devido a possuir alta cinética de reação e grande taxa de mineralização de poluentes de efluentes industriais. Em alguns estudos é descrita a reação entre o peróxido de hidrogênio com íons Fe^{3+} formando espécies intermediárias FeOOH^{2+} , característica da reação Fenton heterogênea (WANG, 2008). Essas reações são descritas pelas Equações 7 a 10.



O mecanismo da reação Fenton heterogênea inicia com a formação de um complexo na superfície entre o H_2O_2 e óxido de ferro. Em sequência a transferência de elétrons formando Fe^{2+} e $\text{HO}_2\cdot$. O Fe^{2+} reage com o H_2O_2 levando aos radicais hidroxilas. As espécies redutoras geradas nesta reação oxidam os contaminantes. Enquanto os contaminantes são oxidados e removidos do efluente, o gradiente de concentração aumenta, e em condições de excesso de H_2O_2 , é possível promover um aumento da transferência de massa e de oxidação de poluentes (YAP; GAN; NG, 2011; WANG, 2008).

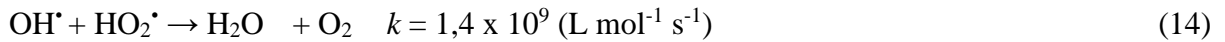
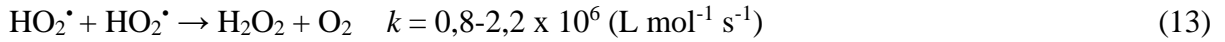
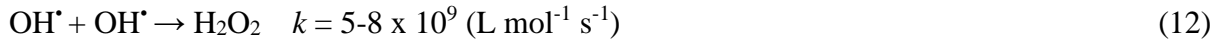
De acordo com Babuponnusami e Muthukumar (2014), há um crescimento da taxa de degradação de poluentes com o aumento da concentração de íons ferrosos. Contudo, quantidades de íons Fe em excesso podem promover efeitos negativos, como o aumento de sólidos dissolvidos oriundos do Fe não utilizado na reação, surgindo a necessidade de tratamentos adicionais para remoção dessas partículas dissolvidas.

Conforme dito anteriormente, há indicação de que a quantidade de contaminante degradado cresce com o aumento de peróxido de hidrogênio dosado no processo. No entanto, o excesso de H_2O_2 pode ser prejudicial para muitos organismos aquáticos. Além disso, pode haver reações entre o H_2O_2 e os radicais hidroxilas gerados, podendo desta forma diminuir a eficiência do processo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Esta reação é descrita pela Equação 11.



Conforme relatado por Babuponnusami e Muthukumar (2014) há algumas reações que podem ocorrer entre radicais hidroxilas no sentido de produzir peróxido de hidrogênio ou água.

Tais reações são descritas pelas Equações 12 a 14, com suas respectivas velocidades cinéticas obtidas a temperatura ambiente.



2.4 Catalisadores para reação Fenton heterogênea

Os óxidos de ferro vêm sendo empregados em processos de tratamento de efluentes para remoção de compostos tóxicos. Neste sentido, eles são muito utilizados nas reações Fenton heterogênea para formação dos radicais hidroxilas. A vasta aplicação dos óxidos de ferro está associada as várias vantagens do seu uso, como por exemplo ser de fácil obtenção, com baixo custo de extração e boa estabilidade tanto em condições ambientes quanto em altas temperaturas. Além disso, as propriedades redox e texturais despertam grande interesse em sua aplicação industrial, como em tratamento de efluentes (LOPES, 2020).

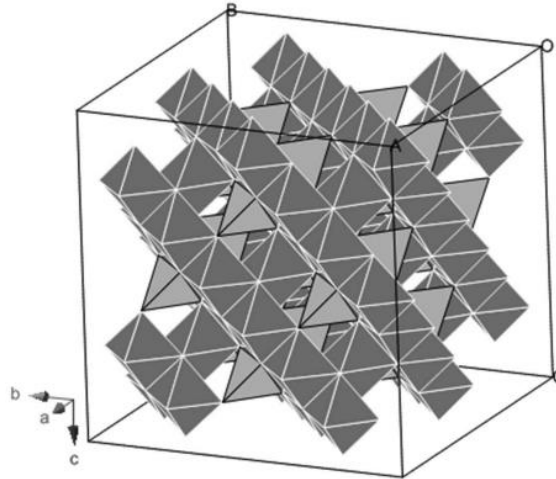
O ferro é um metal de transição e o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre dentro do grupo dos metais, estando presente em cerca de 35% da massa total do planeta. É possível encontrar este material tanto em ambientes aquáticos quanto terrestres na forma de óxidos, hidróxidos ou oxi-hidróxidos. Geralmente é encontrado na natureza combinado com oxigênio, enxofre ou sílica e dificilmente é visto na forma de metal livre. Comumente possui ocorrência natural como magnetita e hematita (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012).

Os óxidos de ferro podem ser agrupados em três classes de acordo com o estado de oxidação, sendo: os óxidos que contêm apenas íons Fe^{3+} , como a ferri-hidrita ($\text{Fe}_5(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e a ferroxita ($\delta\text{-FeOOH}$); os óxidos que contêm apenas íons Fe^{2+} , como a wustita e o hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) e os óxidos mistos, que são uma combinação entre o ferro nas valências Fe^{2+} e Fe^{3+} , como a magnetita. Na superfície terrestre há grande disponibilidade de oxigênio, devido a isso é comum o ferro estar na forma de óxido com valência Fe^{3+} (LOPES, 2020).

A magnetita é uma das formas do óxido de ferro mais utilizada em reações Fenton heterogênea. O Fe_3O_4 possui uma estrutura de espinélio com uma célula unitária cúbica centrada na face 32O^- compacta ao plano cristalino (1 1 1). Contendo Fe divalentes e trivalentes, podendo ser escrita como $[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, no qual o Fe^{2+} ocupa os sítios octaédricos

e o Fe^{3+} ocupa tanto os sítios tetraédricos quanto os octaédricos. A magnetita é relatada como uma espécie adequada para o processo Fenton heterogêneo devido as propriedades magnéticas e redox. Além disso, a presença dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na sua estrutura são essenciais no processo Fenton heterogêneo (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012). A Figura 6 demonstra a estrutura cúbica da magnetita.

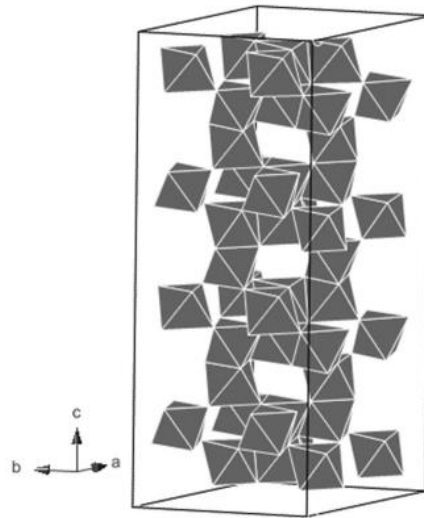
Figura 6 – Estrutura cúbica da magnetita.



Fonte: Pereira, Oliveira e Murad (2012, p.288).

A hematita é outra forma do óxido de ferro também utilizada para a degradação de poluentes em reações Fenton heterogênea. Ela é descrita como isoestrutural, formada por matrizes hexagonais fechadas de íons de oxigênio empilhados ao longo da direção (0 0 1), tendo $2/3$ dos locais preenchidos com íons Fe^{3+} regularmente arranjados. Após dois locais preenchidos há uma vacância formando assim os octaedros, conforme demonstrado na Figura 7 (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012).

Figura 7 – Estrutura cúbica da hematita ao longo do plano (0 0 1).



Fonte: Pereira, Oliveira e Murad (2012, p.291).

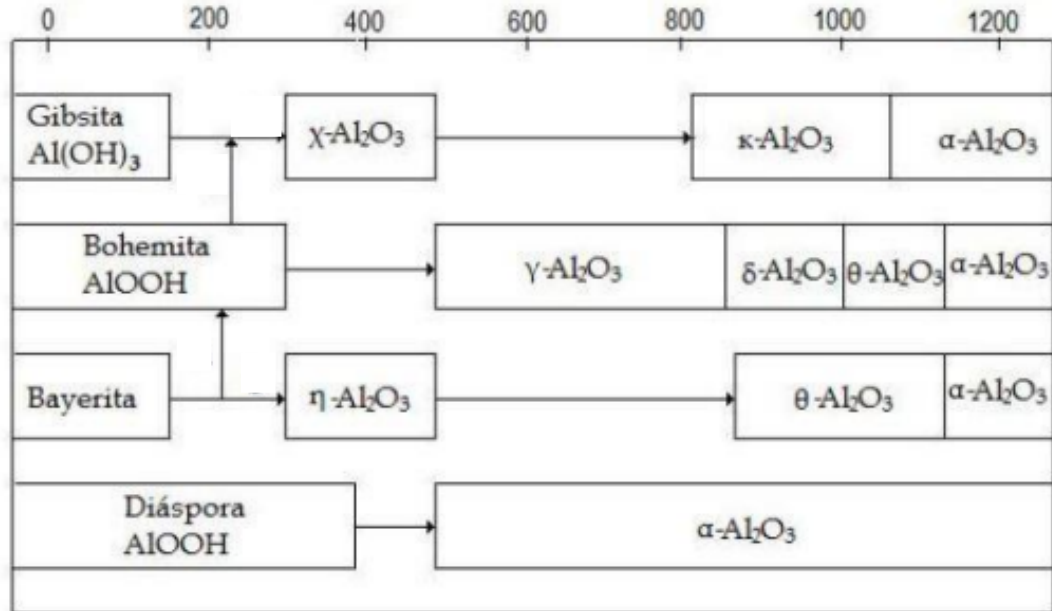
Em muitos casos, é preferencial o uso de catalisadores suportados do que catalisadores mássicos, pois os suportes conferem uma maior área superficial e melhor estabilidade térmica e química. No processo Fenton heterogêneo, o ferro pode ser suportado em uma matriz sólida, e a escolha do suporte adequado é um fator de suma importância na melhoria e otimização do desempenho da produção dos radicais hidroxilas e, conseqüentemente, na oxidação dos poluentes.

O óxido de alumina (Al_2O_3) tem alta importância industrial e comercial, pois é um material cerâmico com características bem definidas. Quando submetido a tratamentos térmicos, fases metaestáveis são formadas até atingir a forma estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Do ponto de vista de processos catalíticos, a forma metaestável $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a mais adequada. Isso devido a sua estrutura cristalina possuir elevada área específica e porosidade. Além disso, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser obtida pela decomposição térmica de precursores de fácil obtenção como o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e o nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) (TORRES-PÉREZ; MEDELLÍN-CASTILLO; REYES-LÓPEZ, 2022).

O uso da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como adsorvente e suporte catalítico é associado às características intrínsecas do material, como por exemplo: a grande área superficial, alta estabilidade mecânica e a presença de sítios ácidos. Além disso, o alumínio (Al) é o elemento mais abundante da crosta terrestre e, normalmente, é encontrado combinado com outros elementos, como o oxigênio e o silício. A alumina é um óxido composto do metal Al com diferentes estruturas cristalinas, podendo ser extraída de jazidas de bauxita, como a diásporo (AlOOH), a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e a boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) (TORRES-PÉREZ; MEDELLÍN-CASTILLO;

REYES-LÓPEZ, 2022). A Figura 8 mostra algumas das diferentes fases da alumina em diferentes temperaturas.

Figura 8 – Fases da alumina obtidas em diferentes temperaturas.



Fonte: Farrauto e Bartholomew (1997).

De acordo com Bathomarco, Franke e Ferreira (2020) e Torres-Pérez, Medellín-Castillo e Reyes-López (2022), o método de síntese tanto para a obtenção do óxido de ferro quanto para a sintetização da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode influenciar na atividade catalítica para degradação de poluentes. Logo, o estudo e a escolha de um método adequado pode promover uma melhor aplicação do material no tratamento de efluentes.

2.4.1 Métodos de Síntese

Há diversas técnicas para sintetização de suportes, contudo é importante utilizar uma metodologia eficiente, de baixo custo e adequada à aplicação do catalisador. Neste sentido, uma das formas possíveis de sintetização do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é por meio da decomposição térmica do hidróxido de alumínio. Este processo tem característica de ser irreversível, portanto, o controle da temperatura é de suma importância, pois a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é metaestável e em diferentes temperaturas pode ocorrer a formação de outras fases (por exemplo: $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) até atingir a forma estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estudos anteriores relatam que a calcinação do Al(OH)_3 em temperaturas entre 500 °C e 900 °C durante 4 a 5h leva a formação da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ALI *et al.*, 2016; ALEXIADIS; BOUKOS; VERYKIOS, 2011).

Já a introdução do metal na superfície do suporte catalítico pode ocorrer por técnicas consideradas simples, como a impregnação úmida. Essa técnica consiste em impregnar o suporte catalítico com uma solução aquosa da espécie ativa, em sequência evaporar o solvente e por fim calcinar a amostra a fim de decompor o sal e formar o óxido metálico. A etapa de evaporação pode ser realizada em estufa a 110 °C por 15h, já a calcinação da amostra pode ser feita em temperaturas entre 500 e 600 °C durante 2h. Deste modo, a espécie ativa é depositada em toda a superfície do suporte, tanto externa quanto interna. Apesar da técnica ser considerada simples, ela pode ser aplicada para sintetização de catalisadores destinados a aplicações em tratamento de efluentes industriais, conseguindo manter a dispersão da fase ativa e bons resultados no processo reacional (BATHOMARCO; FRANKE; FERREIRA, 2020).

Em reações catalíticas usando minerais, como o ferro, pode ocorrer do metal ser lixiviado para a solução. Como consequência, no processo Fenton heterogêneo, o metal dissolvido pode reagir em meio homogêneo com o peróxido de hidrogênio e degradar os poluentes. Contudo, o processo de lixiviação não é benéfico na reação Fenton heterogênea para tratamento de efluentes, uma vez que há perda do reagente e conseqüentemente, diminuição da atividade do catalisador, além da necessidade de uma etapa adicional de tratamento para retirada do material lixiviado (YU *et al.*, 2023).

A partir de dados da literatura, nota-se poucos estudos em que se avalia os catalisadores Fe/ γ -Al₂O₃ na reação Fenton heterogênea. Surgindo a necessidade de uma melhor investigação desse material no tratamento de efluentes contendo corantes têxteis (REN; ZHAO; ZHAO, 2020; WU *et al.*, 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os materiais e métodos utilizados para obtenção do suporte e catalisadores e reagentes usados para a reação Fenton heterogênea para degradação do azul de metileno. Além disso, são descritas as técnicas utilizadas para a caracterização textural e físico-química dos sólidos e, também, os métodos para avaliação do desempenho dos catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio e na reação Fenton heterogênea.

3.1 Preparação do suporte e catalisadores

Os reagentes utilizados na síntese do suporte γ - Al_2O_3 e dos catalisadores Fe/ γ - Al_2O_3 estão dispostos no Quadro 2.

Quadro 2 – Reagentes utilizados na síntese do suporte e catalisadores e para avaliação catalítica.

Reagente	Marca comercial e pureza
$\text{Al}(\text{OH})_3^{\text{a}}$	Synth 99,5%
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$	Aldrich $\geq 99\%$
$\text{H}_2\text{O}_2^{\text{c}}$	-
$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3^{\text{d}}$	$>99\%$

Legenda: a: $\text{Al}(\text{OH})_3$ é a fórmula molecular do hidróxido de alumínio; b: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ é a fórmula molecular do nitrato de ferro nona hidratado; c: H_2O_2 é a fórmula molecular do peróxido de hidrogênio; d: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3$ é a fórmula molecular do azul de metileno.

Fonte: Do Autor (2023).

A fase γ - Al_2O_3 foi obtida por meio do tratamento térmico do hidróxido de alumínio (Synth). As amostras foram dispostas em forno mufla e calcinadas a $550\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $8\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, durante 6h.

A preparação dos catalisadores se deu pelo método de impregnação a umidade incipiente. Para isso, uma solução aquosa de nitrato de ferro foi preparada para inserção das espécies de ferro sobre o suporte γ - Al_2O_3 . As amostras resultantes foram secas a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 15h, e em sequência calcinadas a $550\text{ }^\circ\text{C}$ (taxa de aquecimento de $8\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) por 2h. A fim de avaliar o efeito do teor metálico nas propriedades texturais e catalíticas, os catalisadores sintetizados tiveram, teoricamente, 5 ou 10% de espécies de Fe, sendo denotados como x Fe/ γ - Al_2O_3 , no qual x significa a % m/m de ferro em cada catalisador.

As etapas de obtenção do suporte, impregnação, secagem e calcinação do suporte e catalisadores suportados foram realizadas no Laboratório de Catálise e Biocombustíveis (LCAB) do Departamento de Engenharia (DEG), Escola de Engenharia, da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

3.2 Caracterização dos catalisadores

As análises realizadas para caracterizações superficiais e texturais dos sólidos foram efetuadas no Laboratório de Adsorção e Catálise Aplicada (LACAp) do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE), Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Por outro lado, a análise de decomposição do peróxido de hidrogênio foi realizada no LCAB-UFLA.

3.2.1 Difractometria de raios X

As análises por difratometria de raios X (DRX) foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro *Miniflex (Rigaku)* com tubo de Cu e filtro de Ni operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542$ nm). Os difratogramas foram registrados na faixa de 10 a 80° (2θ) com uma taxa de varredura de 2° (2θ) min^{-1} . Os picos gerados pelo DRX foram atribuídos de acordo com a base de dados CRYSMET e, também, comparados com dados dispostos na literatura.

O tamanho de cristalito da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (\bar{d}) foi calculado pela Equação de Scherrer utilizando a reflexão do pico principal, plano cristalino (2 2 4), conforme a Equação 15.

$$\bar{d} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (15)$$

no qual \bar{d} é o tamanho do cristalito em nm, k é o fator de forma (no presente trabalho considerou-se $k = 0,9$); λ é o comprimento da onda utilizado na análise; β é a largura à meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg em graus 2θ do pico de difração considerado.

3.2.2 Fisissorção de N_2

A área superficial específica (S_{BET}) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e distribuição do diâmetro (d_p) (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951) e volume dos poros (V_p), pelo método BJH, do suporte e dos catalisadores preparados foram determinados por análises de fisissorção de N_2 utilizando o equipamento ASAP 2420 da *Micromeritics*.

As amostras do suporte e catalisadores foram dispostas no porta amostra do equipamento e tratadas a vácuo à temperatura de 200 °C por 2 h, a fim de eliminar água e gases fisicamente adsorvidos. Posteriormente, com o intuito de verificar o fenômeno de adsorção, as amostras foram transferidas à câmara de adsorção, e mantidas em contato com o nitrogênio a -196 °C sob pressões relativas (P/P_0) variadas entre 0 e 1.

3.2.3 Redução a temperatura programada com H₂

Os experimentos de redução com hidrogênio a temperatura programada (RTP-H₂) foram realizados em um instrumento modelo *AutoChem 2920* da *Micromeritics* equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). Esse método teve o intuito de investigar a presença e o comportamento de redução dos óxidos metálicos nos catalisadores. Para a análise foi necessária uma quantidade de 50 mg de cada amostra catalítica, as quais foram acondicionadas em um reator de quartzo tipo “U” e aquecidas sob fluxo de nitrogênio (20 mL min⁻¹) até 200 °C por 0,5 h (taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹). Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e novamente aquecida até 1000 °C (10 °C min⁻¹), sob fluxo de uma mistura contendo 10% de H₂ em N₂ (V/V).

3.2.4 Dessorção de NH₃ a temperatura programada

As análises de dessorção de NH₃ a temperatura programada (DTP-NH₃), também foram realizadas usando o aparato *AutoChem 2920* da *Micromeritics*. Para isso, 100 mg de amostra foram pré-tratadas desde a temperatura ambiente até 300 °C por 0,5 h (taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹) sob fluxo de He (20 mL min⁻¹). Após isso, os sólidos foram resfriados até 200 °C e submetidos a um fluxo de uma mistura contendo 10% NH₃/He durante 0,5 h. Em seguida, para a remoção do excesso de NH₃ fisicamente adsorvidas, as amostras ficaram sob fluxo de He, a 200 °C durante 1 h. Depois, foram aquecidas até 550 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹), permanecendo nessa temperatura durante 0,5 h. A dessorção de amônia foi também acompanhada utilizando-se um detector de condutividade térmica.

3.2.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-vis

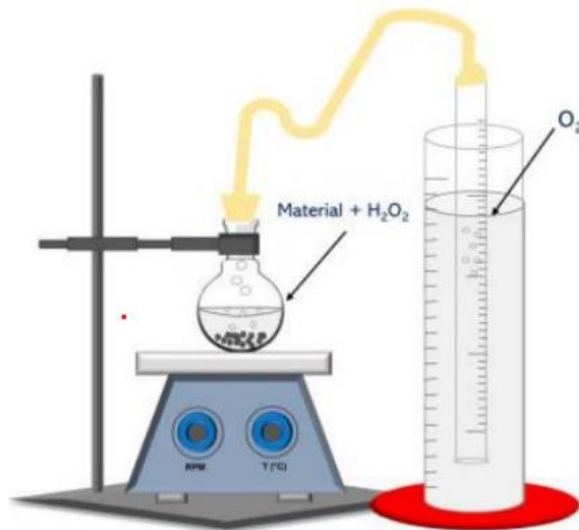
O experimento de Espectroscopia de reflectância difusa no Ultravioleta-visível (ERD UV-vis) das amostras foi realizado em um espectrofotômetro *Thermo Scientific Evolution 300*. Para as análises, as amostras foram acondicionadas em um porta amostras e dispostas no

aparato. Os dados foram obtidos em comprimentos de onda de 200-800 nm. Sulfato de bário (BaSO_4) foi usado como referência.

3.2.6 Decomposição de peróxido de hidrogênio

Para a análise de decomposição de peróxido de hidrogênio foram necessárias 30 mg de amostra, 2 mL de H_2O_2 (35% V/V) e 5 mL de água deionizada. Essa mistura foi mantida sob agitação constante em temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) por 0,5 h. A mensuração do volume de O_2 liberado na reação foi realizada por meio do deslocamento de água em sistema de pressão constante com intervalos de 1 min. O esquema do sistema utilizado encontra-se na Figura 9.

Figura 9 – Representação do esquema de avaliação do decomposição de peróxido de hidrogênio.



Fonte: Lopes (2020).

3.3 Testes catalíticos

O desempenho dos catalisadores na degradação do azul de metileno foi avaliado no Laboratório de Catálise e Bioprodutos do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras.

O desempenho dos catalisadores na degradação do AM foi avaliado por meio da reação Fenton heterogênea. Para isso, utilizou-se 10 mg de amostra catalítica, 9,9 mL da solução de azul de metileno ($C = 50\text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,6$) e 0,1 mL H_2O_2 (35% V/V). A mistura foi mantida sob agitação constante (300 rpm) a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$). A reação foi realizada em

reatores individuais de 25 mL de volume e avaliada em intervalos de tempo de 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min em um espectrofotômetro UV-Vis (Bel V-M5) em comprimento de onda igual a 645 nm.

A determinação do percentual de AM presente no meio reacional foi mensurada por meio da Equação 16.

$$(\%) \text{ AM} = \frac{C}{C_0} \times 100 \quad (16)$$

no qual, C_0 é a concentração inicial do AM e C é a concentração do AM no tempo t .

A conversão foi avaliada por meio da Equação 17.

$$(\%) \text{ Conversão do AM} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (17)$$

no qual, C_0 é a concentração inicial do AM e C_t é a concentração do AM no tempo t .

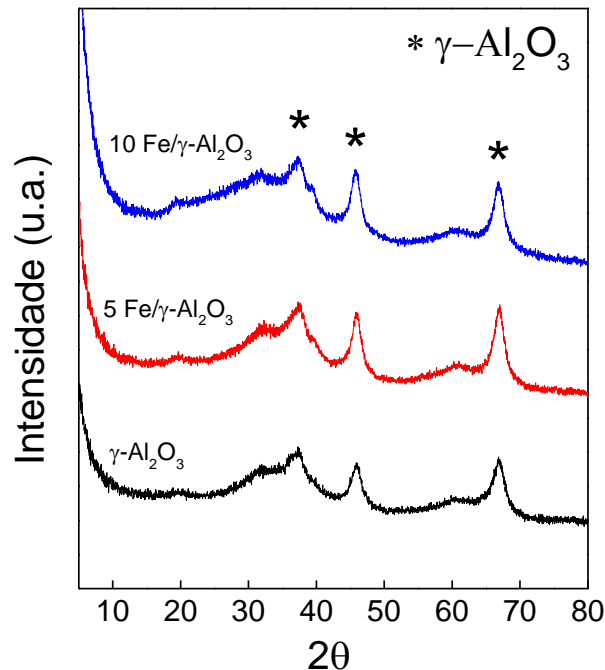
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentadas e discutidas as caracterizações texturais, as propriedades físico-químicas, o desempenho na degradação do peróxido de hidrogênio no suporte e catalisadores e a avaliação na remoção do AM no Fe/ γ -Al₂O₃.

4.1 Difratomia de raio X

Com o intuito de investigar as estruturas cristalinas do suporte e catalisadores, foram realizados estudos por difratometria de raios X. Na Figura 10 estão apresentados os DRX tanto do suporte γ -Al₂O₃ quanto dos catalisadores Fe/ γ -Al₂O₃.

Figura 10 – Difratogramas de raios X do suporte e dos catalisadores Fe/ γ -Al₂O₃.



Fonte: Do Autor (2023).

É possível observar que no suporte e catalisadores foi identificado apenas picos da fase γ -Al₂O₃ em ângulos 2 θ iguais a 37,6°, 45,6° e 66,9°, e respectivos aos planos cristalinos (2 1 1), (2 2 0) e (2 2 4) (CRYSTMET 472864). Os picos largos da γ -Al₂O₃ indicam estrutura amorfa com baixo grau de cristalinidade (JIA *et al.*, 2022).

Estudos relatados na literatura sugerem que a utilização do nitrato de alumínio ou do hidróxido de alumínio como precursor da γ -Al₂O₃, não promove diferenças nas intensidades dos picos ou no arranjo cristalino. Entretanto, mudanças consideráveis são observadas,

principalmente, com a variação da temperatura e/ou maior tempo de calcinação dos precursores do suporte (JIA *et al.*, 2022; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2013).

Por outro lado, nos catalisadores Fe/ γ -Al₂O₃ não houve a detecção de linhas de difração referentes aos óxidos de Fe. Quando se trata de espécies de ferro há a possibilidade de existência de picos característicos do Fe₃O₄ (em ângulos 2 θ iguais a 50,0°, 68,0° e 69,0°), Fe₂O₃ (em ângulos 2 θ iguais a 10,8°, 28,0°, 39,0°, 42,0°, 49,0°, 59,0°, 64,0°, 69,0° e 76,0°), FeO (em ângulos 2 θ iguais a 24,0°, 33,0°, 36,0°, 42,0°, 51,0°, 56,0°, 68,0° e 69,0°) e Fe (em ângulos 2 θ igual a 44,7°) (BATHOMARCO; FRANKE; FERREIRA, 2020). Porém, ao considerar a condição de síntese utilizada neste trabalho, seria esperado a formação do Fe₂O₃ sobre o suporte γ -Al₂O₃ (ALEXIADIS; BOUKOS; VERYKIOS, 2011).

Por meio de dados de DRX, Zhou *et al.* (2015) não detectaram Fe₂O₃ ou outras espécies de ferro nos catalisadores a base de Fe suportados em γ -alumina, nos quais o metal foi impregnado e calcinado a 500 °C, temperatura essa similar a utilizada neste presente trabalho. Há uma sugestão de que apenas com um aumento considerável do teor de ferro (acima de 10% m/m) nos catalisadores é possível observar picos de difração (JIA *et al.*, 2022; ZHOU *et al.*, 2015).

Logo, a ausência de picos relacionados as espécies dos óxidos de ferro sobre os catalisadores Fe/ γ -Al₂O₃ deste estudo podem ser atribuídas a sua alta dispersão sobre a área superficial do suporte e ao teor de metal utilizado (BATHOMARCO; FRANKE; FERREIRA, 2020; ZHOU *et al.*, 2015).

Por meio da Equação de Scherrer (Eq. 15), calculou-se o tamanho de cristalito da γ -Al₂O₃, em ângulo 2 θ igual a 66,6° e plano cristalino (2 2 4). O resultado indica cristalitos de tamanho de cerca de 6 nm. Em todas as amostras Além disso, verifica-se que a inserção das espécies de Fe no sólido não promoveu alterações consideráveis no tamanho do cristalito da γ -Al₂O₃, conforme disposto na Tabela 2.

Tabela 2 – Tamanho do cristalito calculado com plano cristalino (2 2 4).

Catalisador	Tamanho cristalito γ -Al ₂ O ₃ (nm)
γ -Al ₂ O ₃	6
5 Fe/ γ -Al ₂ O ₃	6
10 Fe/ γ -Al ₂ O ₃	6

Fonte: Do autor (2023).

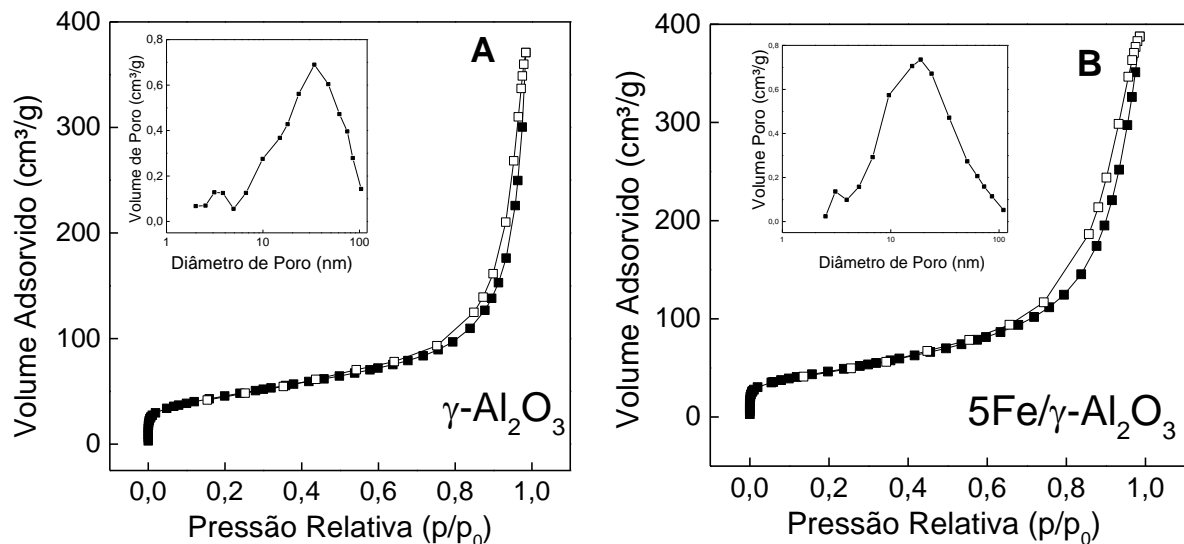
Em seu trabalho, Ali *et al.* (2016) obtiveram tamanho de cristalitos menores que 6 nm para o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, no qual a sintetização ocorreu a partir da precipitação de uma solução de nitrato de alumínio com a calcinação sendo realizada em temperaturas variando de 400 a 800 °C por 4 h. Por outro lado, no trabalho de Escobar-Alarcón *et al.* (2013) foi obtido um tamanho de cristalito de cerca de 3 nm para o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o qual foi obtido a partir da decomposição térmica do AlOOH a 500 °C por 4 h. Logo, a partir de tais estudos, há uma indicação de que o tamanho de cristalito é dependente do precursor, da temperatura e do tempo de calcinação do suporte.

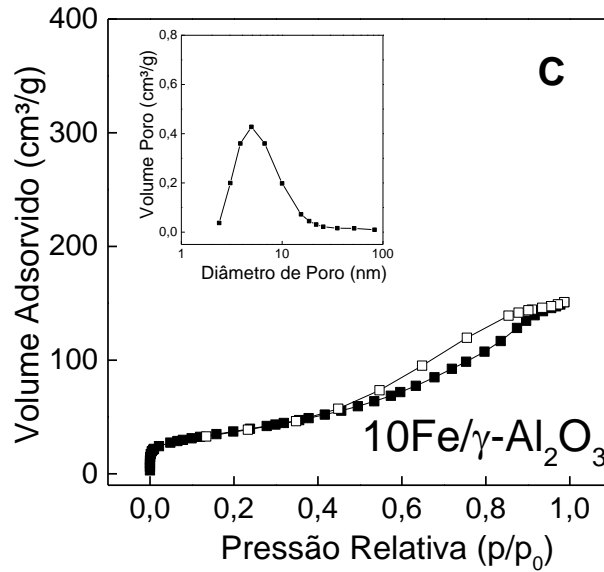
Neste presente trabalho não foi possível mensurar o tamanho do cristalito do óxido de Fe, devido a não detecção no experimento.

4.2 Dados de fisissorção de N_2

As isotermas de adsorção/dessorção do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são apresentadas na Figura 11.

Figura 11 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e perfis de volume e diâmetro de poros do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) e dos catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b-c).





Fonte: Do Autor (2023).

A partir dos perfis de adsorção/dessorção do suporte e dos catalisadores, por meio da equação desenvolvida por Brunauer-Emmett-Teller (BET), calculou-se a área superficial específica e, utilizando o método BJH, obteve-se o diâmetro de poros e volume de poros, os dados estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades texturais do suporte e catalisadores Fe/ γ -Al₂O₃.

Amostra	Área Superficial específica (m ² g ⁻¹) ^a	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹) ^b	Diâmetro médio de poros (nm) ^c
γ -Al ₂ O ₃	259	0,565	3; 34
5 Fe/ γ -Al ₂ O ₃	163	0,603	19
10 Fe/ γ -Al ₂ O ₃	136	0,238	5

Legenda: ^a Obtido por meio da equação de Brunauer-Emmett-Teller, ^b Volume do poro de dessorção de Barrett-Joyner-Halenda, ^c Diâmetro médio dos poros de dessorção de Barrett-Joyner-Halenda.

Fonte: Do Autor (2023).

De acordo com a classificação IUPAC, as isotermas do suporte γ -Al₂O₃ são do tipo II (CONDON, c2006; THOMMES *et al.*, 2015). Os materiais que possuem isotermas deste tipo se caracterizam por não serem porosos ou por possuírem macroporos.

A partir de medidas de fisissorção de N₂, Yang *et al.* (2023) obtiveram a γ -Al₂O₃ comercial (*Sasol*) com 198 m² g⁻¹, volume de poros igual a 0,46 cm³ g⁻¹ e diâmetro médio de poros igual a 9,31 nm. Por outro lado, Ali *et al.* (2016) constataram isotermas do tipo II para o suporte γ -Al₂O₃, com uma área superficial igual a 216,4 m² g⁻¹. Os dados indicam uma alta área superficial específica para este sólido, como o obtido neste trabalho.

Para os catalisadores Fe/ γ -Al₂O₃ as isotermas de adsorção/dessorção, também, são do tipo II, conforme classificação IUPAC (CONDON, c2006; THOMMES *et al.*, 2015). Sendo identificado o fenômeno de histerese do tipo H3, indicando a presença de mesoporos em formato de fenda (DASIREDDY; LIKOZAR, 2021; NAZMI *et al.*, 2022). O aparecimento de loop de histerese em alta pressão relativa ($P/P^{\circ} > 0,6$) é um indicativo de uma ampla distribuição de tamanho de poros (ITALIANO *et al.*, 2020).

Os dados de área superficial específica mostram que para os catalisadores contendo teor 5 e 10% m/m de Fe houve uma redução de 36% e 48%, respectivamente, quando comparado ao suporte puro. No catalisador 5Fe/ γ -Al₂O₃ é observado um aumento de 6% no volume de poros, já no catalisador 10Fe/ γ -Al₂O₃ há uma diminuição de cerca de 42% se comparados ao suporte puro. Analisando esses dados, há um indicativo de que o aumento do teor mássico de Fe ocasiona uma diminuição no volume e diâmetro de poros. Este resultado sugere o preenchimento parcial dos poros do suporte pelas espécies ativas de Fe, e quanto mais partículas de Fe são impregnadas no sólido menor é a quantidade de poros disponíveis (ALI *et al.*, 2016).

Em seus estudos Dasireddy e Likozar (2021) sintetizaram catalisadores Fe/ γ -Al₂O₃ por métodos de impregnação úmida, coprecipitação ou hidrotérmico. Os autores notaram que a área superficial específica diminuiu devido ao preenchimento dos poros do suporte por cristaltos de óxido metálico independentemente do método de síntese utilizado. Além disso, observaram que o volume de poros acompanhou a tendência de diminuição da área superficial.

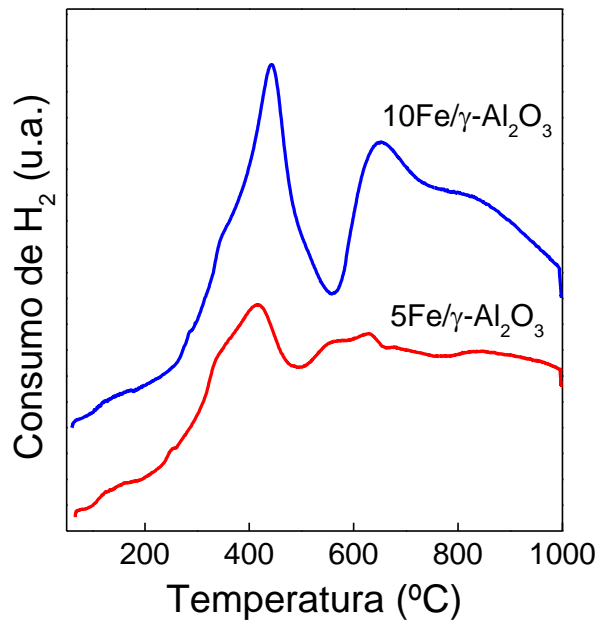
Estudos realizados por Iqbal *et al.* (2020) com catalisadores preparados por impregnação úmida de espécies de Fe suportado em γ -Al₂O₃ (*Sigma-Aldrich*), demonstraram os efeitos da temperatura de calcinação nas propriedades texturais dos sólidos. Ao aumentar a temperatura de calcinação de 900 até 1100 °C foi observada uma diminuição na área superficial específica e no volume de poros. Há uma sugestão de que este efeito foi devido ao aumento do tamanho de partícula durante o processo de calcinação.

Conforme mencionado anteriormente, no presente estudo há um indicativo de que a diminuição na área superficial foi devida ao preenchimento parcial dos poros do suporte pelas espécies de Fe, principalmente, pela deposição ocorrida no processo de síntese. Sendo possível sugerir também, que o aparecimento de histerese é relacionado a presença de Fe.

4.3 Redução a temperatura programada com H₂

Com o intuito de verificar a presença das espécies de óxido de ferro nos catalisadores Fe/ γ -Al₂O₃ foi realizado o estudo de Redução a Temperatura Programada com H₂, conforme resultados apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Perfil RTP-H₂ dos catalisadores Fe/ γ -Al₂O₃.



Fonte: Do Autor (2023).

Ao analisar o perfil de redução do catalisador 5Fe/ γ -Al₂O₃ é possível notar consumo de H₂ em 416, 630 e 800 °C. De modo semelhante, no catalisador 10Fe/ γ -Al₂O₃ são identificados picos de consumo de H₂ em 443, 652 e 800 °C. É sabido que a redução da fase Fe₂O₃ a Fe₃O₄ ocorre entre 250 a 450 °C, Fe₃O₄ a FeO em temperaturas compreendidas entre 450 e 700 °C, e em temperaturas acima de 700 °C ocorre a redução do FeO ao Fe⁰ (BATHOMARCO; FRANKE; FERREIRA, 2020; WAN *et al.*, 2007). É importante destacar que o consumo de H₂ manteve estável até 1000 °C, e nesta temperatura o sinal não havia retornado a linha de base, indicando que as espécies de óxido de ferro foram parcialmente reduzidas.

A partir de análises de RTP-H₂, Wan *et al.* (2007) compararam o perfil de redução do Fe mássico e suportado em γ -Al₂O₃. Os autores perceberam diferenças entre as duas amostras, para o Fe mássico o processo termina com a redução à fase Fe⁰. Já para o catalisador Fe/ γ -Al₂O₃ a redução termina na fase metaestável FeO. É discutido que a fase FeO é estabilizada no suporte devido a uma forte interação entre as espécies de Fe e a γ -Al₂O₃, retardando o processo para a fase Fe⁰. Além disso, essa interação que ocorre entre as espécies de Fe e o suporte, desloca a redução de cada fase do óxido de ferro para temperaturas mais altas.

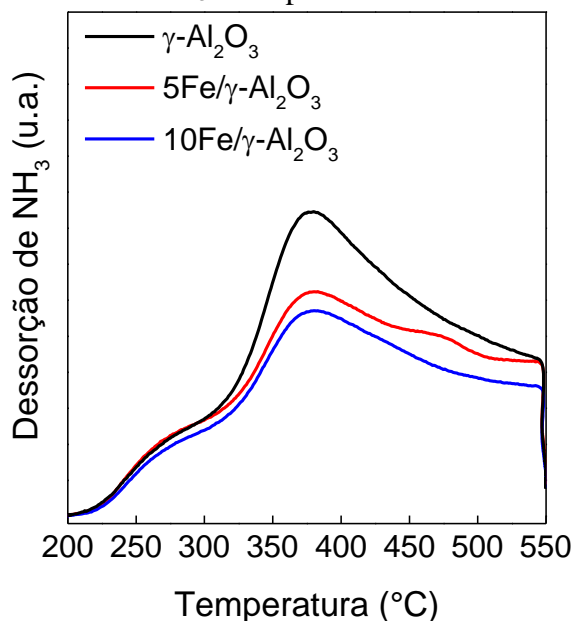
O estudo de Zhuzhgov *et al.* (2023) comparou o efeito do processo de síntese da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na redução dos óxidos de ferro nela suportados. Para tanto, um primeiro suporte foi preparado a partir da $\gamma\text{-AlOOH}$ por método de vaporização a laser, no qual as espécies de Fe foram incorporadas via impregnação úmida a partir de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Um segundo suporte foi preparado por meio do tratamento térmico da $\gamma\text{-AlOOH}$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, no qual as espécies de ferro foram inseridas utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente. Por meio das análises de RTP- H_2 foi evidenciado que ao utilizar o primeiro método de síntese do suporte, a temperatura de redução dos óxidos de ferro é inferior se comparado a do segundo método. De acordo com os autores a interação entre as espécies de Fe e a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é mais fraca quando utilizado o método de vaporização a laser para obtenção do suporte.

Logo, ao comparar o presente estudo com os resultados obtidos por Wan *et al.* (2007) e Zhuzhgov *et al.* (2023), é possível inferir a influência da interação entre as espécies de ferro e o suporte no processo de redução dos óxidos. No qual, esse efeito ocasionou a redução incompleta do FeO a Fe^0 no intervalo de temperatura analisado ($50\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$).

4.4 Dessorção à temperatura programada com NH_3

A fim de quantificar a acidez superficial e verificar a distribuição dos sítios ácidos do suporte e dos catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, realizou-se análises de Dessorção à Temperatura Programada com NH_3 . Na Figura 13 estão apresentados os perfis de DTP- NH_3 obtidos.

Figura 13 – Perfil DTP- NH_3 do suporte e catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Do Autor (2023).

A análise de dessorção de NH_3 começou a ser mensurada em temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$ tanto para o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quanto para os catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em temperaturas inferiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a fisissorção de NH_3 , ou seja, duas ou mais moléculas de NH_3 podem se sobrepôr fisicamente, e dando um falso resultado de acidez (FANG *et al.*, 2017). Diante disso, o perfil do DTP- NH_3 é dividido em intervalos de temperatura correspondente a força dos sítios ácidos do sólido. Os sítios ácidos fracos ocorrem entre 25 à $200\text{ }^\circ\text{C}$ (fisissorção), os sítios moderados estão compreendidos entre 200 - $400\text{ }^\circ\text{C}$ e os sítios fortes ocorrem em temperaturas acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$ (ZHUZHGOV *et al.*, 2023; BERTEAU; DELMON, 1989).

Por meio de análise qualitativa do perfil DTP- NH_3 para o suporte e catalisadores, é possível identificar um máximo de dessorção de NH_3 ocorrendo em sítios de caráter moderado, em temperaturas entre 350 à $400\text{ }^\circ\text{C}$. Os perfis tanto do suporte quanto dos catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são bastante semelhantes, diferindo apenas na quantidade de NH_3 dessorvida. Isso demonstra a influência das espécies de ferro na queda da acidez do suporte.

De modo quantitativo a dessorção total de NH_3 para o suporte foi superior ao mensurado para os catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em termos de concentração de sítios ácidos, 48% da dessorção total para o suporte ocorreram em sítios moderados e 52% ocorreram em sítios fortes. Quando comparado ao suporte puro, houve uma redução da acidez superficial média de cerca de 64% para os catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Todavia, a proporção de dessorção de NH_3 ocorrendo em sítios moderados e fortes se mantém semelhante ao mensurado para o suporte puro. Os dados de NH_3 dessorvida estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados de acidez do suporte e catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Catalisador	Acidez Total ($\mu\text{mol/g}$)	Acidez Sítios moderados ($\mu\text{mol/g}$)	Acidez Sítios fortes ($\mu\text{mol/g}$)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	734	353	381
5 $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	281	133	148
10 $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	259	125	135

Fonte: Do Autor (2023).

Em seu estudo com DTP- NH_3 da alumina Zhuzhgov *et al.* (2023) dividiu os perfis em regiões de temperatura que descrevem a força do sítio ácido. Foi observado nos catalisadores em que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi obtida por método de vaporização a laser maior presença de sítios ácidos na região de temperatura em que corresponde a sítios ácidos fracos/fisissorção ($<200\text{ }^\circ\text{C}$) e

sítios moderados (200-400 °C). Por outro lado, para o caso em que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi obtida por tratamento térmico, houve predominância de sítios ácidos fortes (400-600 °C).

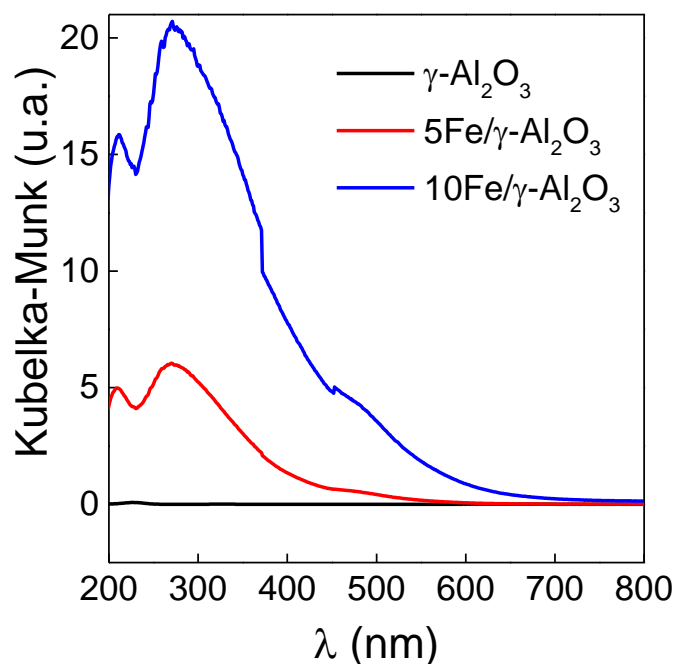
Os trabalhos de Worch, Suprun e Gläser (2014) utilizaram a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{BET}} = 257 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) como suporte e depositaram espécies de ferro por meio do método de impregnação a umidade incipiente a partir de uma solução aquosa de nitrato de ferro seguido de tratamento térmico. Os autores identificaram no catalisador a ocorrência de sítios ácidos fracos, moderados e fortes. Ao compararem o catalisador com o suporte puro, notaram diferenças nos perfis e nas quantidades de NH_3 dessorvida. Houve um aumento de sítios ácidos moderados e uma diminuição dos sítios fortes. Os autores relacionam esse resultado a presença do óxido de ferro, no qual eles podem estar sobre os sítios ácidos fortes.

No presente trabalho, é sugerido que as espécies de Fe foram depositadas nos sítios da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ocasionando uma diminuição de sítios ácidos disponíveis e, conseqüentemente, uma diminuição na acidez superficial se comparada ao suporte puro. Todavia, a inserção das espécies de Fe não alterou a natureza dos sítios ácidos.

4.5 Espectroscopia por refletância difusa UV-vis

Com o intuito de evidenciar a presença das espécies de Fe nos catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ realizou-se o experimento de espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta e visível (ERD UV-vis), conforme resultados mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Espectros por refletância difusa do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Do Autor (2023).

Sabe-se que o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é inativo sob irradiação de luz ultravioleta e visível (PRADHAN *et al.*, 2011). Contudo, no ERD UV-vis foi detectada uma banda de absorção fraca entre 200-263 nm e 290-350 nm. Essas bandas de absorção detectada não são relacionadas a nenhum tipo de transferência de carga no suporte. Logo, é sugerido que o sinal observado é proveniente do equipamento (PRADHAN *et al.*, 2011; SHIBIAO *et al.*, 2007).

Nos catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é visto bandas de absorção localizadas entre 200 e 250 nm, 250 e 350 nm e acima de 450 nm. De modo semelhante ao visto para o suporte puro, a banda entre 200 e 250 nm não é correspondente a nenhum tipo de transferência de carga ocorrendo nos catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Logo, é sugerido que este sinal está relacionado com alguma instabilidade do equipamento (GALINDO-HERNÁNDEZ; DOMÍNGUEZ; PORTALES, 2015). Já a absorção entre 250 e 300 nm se refere à transferência de carga entre o oxigênio e os íons Fe^{3+} isolados em simetria octaédrica, entre 300 e 500 nm ocorre à transição eletrônica d-d de íons Fe^{3+} presentes em partículas de Fe_2O_3 (MENG *et al.*, 2014). Destaca-se que o aumento do teor das espécies de Fe, de 5 para 10% m/m, não modificou a localização das bandas de absorção, as quais permaneceram no mesmo comprimento de onda. Esse dado indica que nas duas amostras há a presença do mesmo tipo de óxido de ferro. Contudo, há um aumento da absorbância com o aumento do teor de Fe como esperado (GALINDO-HERNÁNDEZ; DOMÍNGUEZ; PORTALES, 2015).

No estudo de Wang *et al.* (2023) foram sintetizados catalisadores de ferro suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por dois métodos. No primeiro a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (*Sinopharm Chemical*) foi imersa em uma solução de ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e, posteriormente, seca. Em seguida, espécies de Fe foram impregnadas no suporte a partir de uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Para realizar um estudo comparativo, fez-se um segundo método de sintetização similar ao primeiro, com exceção da imersão da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na solução de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Por meio do ERD UV-vis os autores identificaram nos catalisadores obtidos pelo primeiro método absorbância maior em comprimentos de ondas relacionadas a transferência de cargas entre íons Fe^{3+} isolados em simetria octaédrica. Já para catalisadores preparados pelo segundo método foi visto maior absorbância em comprimentos de ondas correspondente a transferência de carga entre Fe^{3+} de partículas do Fe_2O_3 . Sugerindo forte agregação de partículas de Fe nos catalisadores obtidos pelo segundo método.

Por meio do estudo de ERD UV-vis Worch, Suprun e Gläser (2014) detectaram uma banda de absorção em 300 nm correspondente a íons Fe^{3+} isolados (transferência de carga do oxigênio para o metal). Os autores discutem a probabilidade da ocorrência de espécies Fe_xO_y mono e oligonuclear no catalisador $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

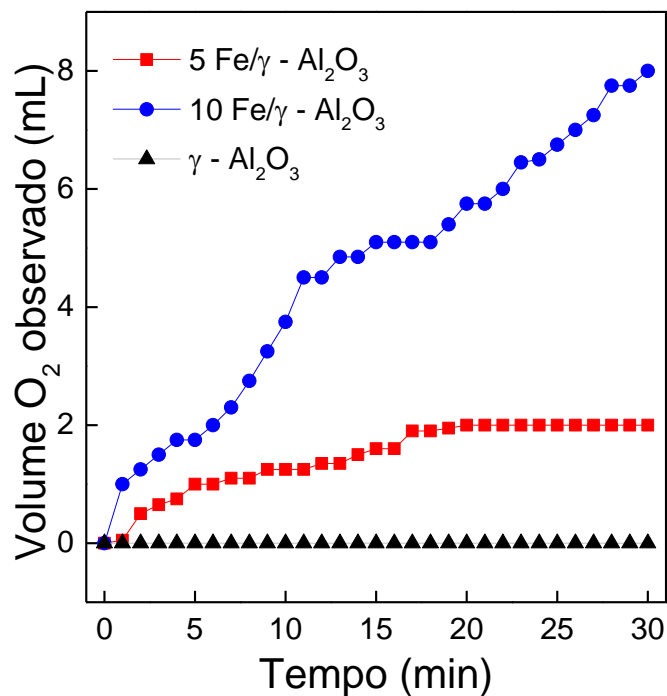
A partir das análises de ERD UV-vis nos catalisadores sintetizados neste presente trabalho, é sugerido a presença majoritária de íons Fe^{3+} presentes nas partículas de Fe_2O_3 . Essa sugestão ocorre devido a haver uma maior absorbância em comprimentos de ondas relacionadas a este tipo de transferência de carga (WANG *et al.*, 2023). A análise ERD UV-vis corrobora com o RTP- H_2 na identificação de espécies de Fe nos catalisadores.

4.6 Decomposição de peróxido de hidrogênio

Com o intuito de verificar o potencial catalítico dos sólidos sintetizados, avaliou-se as amostras na decomposição do peróxido de hidrogênio. O estudo desta reação é importante, pois nela ocorre a formação de radicais hidroxilas. Eles são responsáveis por degradar os poluentes aquáticos, como por exemplo o azul de metileno no processo Fenton heterogêneo.

A reação de decomposição do H_2O_2 ocorreu em meio aquoso, no qual o volume de O_2 liberado em função do tempo foi mensurado, conforme apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Decomposição do H_2O_2 no suporte e catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Do Autor (2023).

O volume total de O_2 registrado para cada amostra, após 30 min de reação é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados de evolução de O₂ do suporte e dos catalisadores Fe/γ-Al₂O₃.

Catalisador	Volume de O ₂ observado(mL)
γ-Al ₂ O ₃	0
5 Fe/γ-Al ₂ O ₃	2
10 Fe/γ-Al ₂ O ₃	8

Fonte: Do Autor (2023).

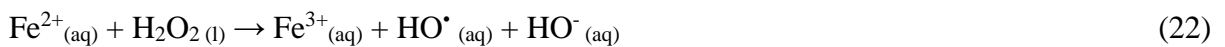
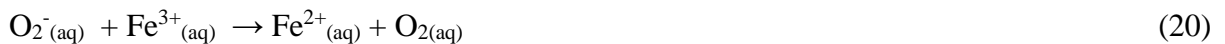
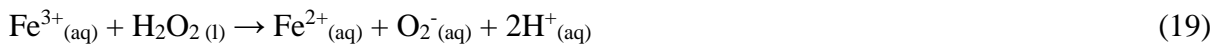
Primeiramente, é importante destacar que a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre conforme representado pela Equação 18.



Na literatura é reportado que os óxidos de metais de transição promovem a decomposição do H₂O₂ e formação de oxigênio molecular via mecanismo radicalar (ABU-ZIED, 2008; COSTA *et al.*, 2006). Esse mecanismo envolve a formação de OH· como intermediários, devido a isso é predominante em reações Fenton heterogêneas.

Para iniciar o mecanismo radicalar é necessário a presença de íons na superfície catalítica. A partir das análises RTP-H₂ e ERD UV-vis foi evidenciado nos catalisadores Fe/γ-Al₂O₃ quantidade majoritária das espécies Fe₂O₃. Logo, na reação de decomposição do H₂O₂ considera-se a presença majoritária dos íons Fe³⁺, contudo não pode ser descartada a presença, também, dos íons Fe²⁺ na superfície do sólido (ABU-ZIED, 2008; LOPES, 2020).

As Equações de 18 a 22, demonstram as etapas envolvidas no mecanismo radicalar, sendo denominadas por reações de Haber-Weiss (LOPES, 2020). No qual, a primeira etapa é a redução do H₂O₂ por Fe³⁺ (Equação 19).



Ao analisar os dados obtidos no experimento, foi possível constatar que o suporte γ - Al_2O_3 não apresentou liberação de O_2 na decomposição do peróxido. Estudos da literatura indicam que a γ - Al_2O_3 é inativa na decomposição de H_2O_2 (ABU-ZIED, 2008). Avaliando qualitativamente o perfil de decomposição de H_2O_2 , é possível identificar, tanto para o catalisador $5\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quanto $10\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que não há uma linearidade no volume de O_2 liberado. Maiores ocorrências de liberação de O_2 são observadas em tempos iniciais, o que pode ser atribuída a uma maior concentração de H_2O_2 no início da reação, uma vez que o processo ocorre em reator batelada (QI; XU; CHU, 2015).

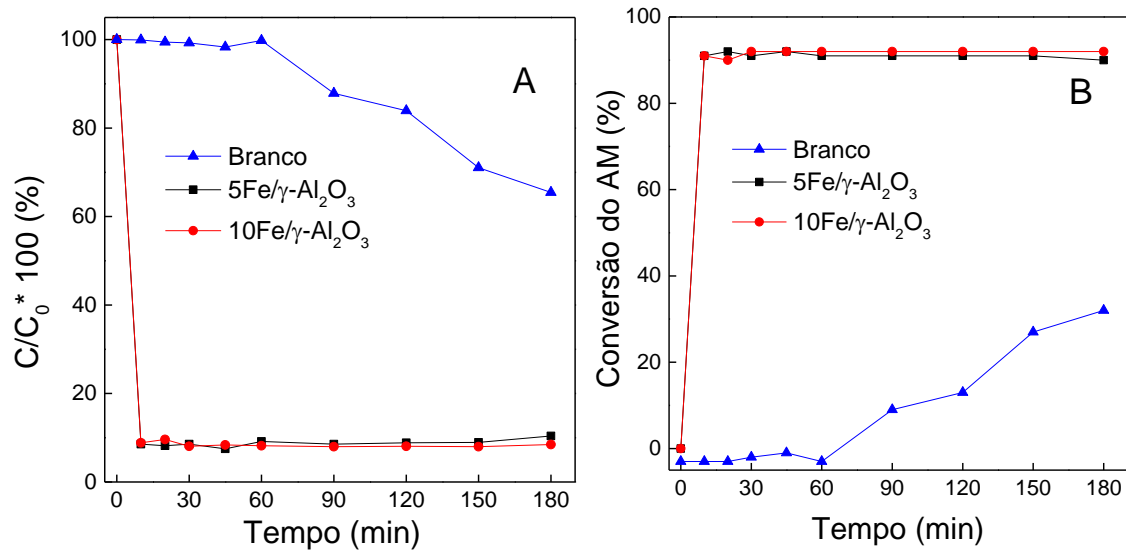
Para o catalisador $5\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi observada liberação de O_2 até aos 15 min, com volume total igual a 2 mL. Por sua vez, o catalisador $10\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou liberação de O_2 até aos 30 min e volume total de 8 mL. Ou seja, é evidente que o aumento do teor de ferro nas amostras influenciou na decomposição de H_2O_2 e levou uma maior geração de radicais hidroxilas. Pode-se inferir que ao aumentar o teor de 5 para 10% m/m de Fe houve maior concentração de íons Fe, potencializando a decomposição do H_2O_2 . Pois, proporcionalmente, há maior disponibilidade de centros catalíticos ativos (ABU-ZIED, 2008). Todavia, não foi mensurada a concentração dos íons Fe nas amostras catalíticas.

A partir do experimento de decomposição do H_2O_2 Abu-Zied (2008) analisou a geração de radicais hidroxilas na presença de catalisadores, com diferentes teores de Fe suportado em Al_2O_3 , calcinados em temperaturas variando de 400 a 700 °C. O material calcinado a 500 °C e com teor de Fe 1,5% m/m exibiu maior decomposição de H_2O_2 . Os autores também observaram uma diminuição na taxa de reação ao longo do tempo, e sugerem que pode estar ocorrendo mudanças nos íons Fe, diminuindo a atividade catalítica na reação.

4.7 Reação Fenton Heterogênea

A atividade dos catalisadores $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi avaliada na degradação do poluente azul de metileno utilizando o peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Degradação do AM na reação Fenton heterogênea.



Legenda: A Figura 16-a se refere a degradação do AM, a Figura 16-b se refere a conversão do AM (%) obtida no intervalo de tempo de 0 a 180 min de reação.

Fonte: Do Autor (2023).

Com o intuito de avaliar a degradação do AM fez-se o teste branco, ou seja, a reação foi conduzida na ausência de catalisador. Como apresentado na Figura 16a, pode-se verificar que não houve degradação do poluente nos 60 min iniciais. Em 120 min foi observado uma concentração de contaminante de cerca de 43 mg/L, a qual decresceu continuamente até atingir aproximadamente 35 mg/L em 180 min de reação. Neste teste, ao final da reação foi observado uma conversão total do AM de cerca de 30%, conforme mostrado na Figura 16b.

Os catalisadores com teores de 5 e 10 %m/m de Fe suportado em γ -Al₂O₃ tiveram comportamento semelhante na degradação do poluente, como mostrado na Figura 16a. Após 10 min de reação a concentração observada foi de cerca de 4 mg/L tanto para o catalisador 5Fe/γ-Al₂O₃ quanto para o 10Fe/γ-Al₂O₃, a qual se manteve constante até o final da reação. A conversão total observada para os dois catalisadores foi de aproximadamente 92%, conforme apresentado na Figura 16b. Os resultados deste experimento demonstram que a degradação do AM ocorreu nos 10 min iniciais, após esse período não houve alterações de concentração do poluente.

Ao comparar os testes branco e na presença dos catalisadores pode-se verificar um bom desempenho dos catalisadores com teores de 5 e 10% m/m de Fe. Além de ter uma conversão total maior, os catalisadores promoveram mais de 90% de degradação do contaminante nos 10 minutos iniciais. Já na ausência de material catalítico não foi observada mudança na concentração do poluente em 60 min de reação, e em 120 min de reação apenas 13% do contaminante foi convertido. Quando se trata de poluente aquático, uma rápida degradação é

benéfica ao meio ambiente, pois, quanto maior for o tempo em que o poluente permanecer em um efluente ou mesmo em um corpo d'água, mais dano ele pode ocasionar ao ecossistema (ZHAO *et al.*, 2018).

Conforme visto no teste de decomposição do peróxido de hidrogênio o catalisador 10Fe/ γ -Al₂O₃ apresentou maior geração de radicais hidroxilas. Contudo, mesmo produzindo maior quantidade de HO[•], não foram vistos mudanças consideráveis na degradação do AM quando comparado ao catalisador 5Fe/ γ -Al₂O₃. Como a reação de degradação do AM ocorreu nos 10 min iniciais e a avaliação foi realizada apenas nos tempos 0 e 10 min, uma primeira hipótese para esse resultado é que o catalisador 10Fe/ γ -Al₂O₃ tenha tido um desempenho melhor nesse intervalo de tempo. Uma segunda hipótese é que o catalisador 10Fe/ γ -Al₂O₃ promoveu uma geração de HO[•] em excesso, e esses radicais hidroxilas reagiram entre si produzindo peróxido de hidrogênio e/ou água, como demonstrado nas Equações de 12 a 14 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Com o intuito de avaliar a remoção do AM, Zhao *et al.* (2018) prepararam a γ -Al₂O₃ a partir da calcinação da boehmita a 700 °C. Os autores relataram uma baixa degradação de AM de concentração inicial igual a 200 mg/L utilizando o suporte puro, sendo uma conversão total de aproximadamente 5% em 40 min de reação. Ao relacionar esse resultado com os obtidos no presente estudo, conforme já esperado a atividade dos catalisadores é devido a presença de espécies de Fe. Além disso, esse dado está em consonância ao observado na decomposição do peróxido de hidrogênio, pois a γ -Al₂O₃ apresentou inatividade no processo. E como é sabido, a geração de radicais hidroxilas é de suma importância para degradação de poluentes. No entanto, não pode ser descartado contribuições do suporte γ -Al₂O₃ na reação, pois devido a sua estrutura cristalina, área específica e volume de poros pode ter dado estabilidade as espécies de Fe.

A pesquisa de Wu *et al.* (2018) avaliou a remoção do azul de metileno (120 mg/L) sobre catalisadores Fe₂O₃/SiO₂ mesoporoso, com razões Fe/Si de 0,02; 0,04; 0,12 e 0,22. Primeiramente, foi realizado o teste de adsorção, no qual em 6h de reação o suporte SiO₂ apresentou 75% de remoção, o Fe₂O₃ apresentou menos de 5% e os catalisadores Fe₂O₃/SiO₂ resultaram valores variando de 59 a 70%. Após o tempo de 6h as mesmas amostras de Fe₂O₃/SiO₂ foram avaliadas na reação Fenton heterogênea. Em 3h de reação Fenton heterogênea o catalisador com razão Fe/Si=0,22 exibiu quase a totalidade de remoção do AM. Contudo, a remoção de 100% do azul metileno de todas as amostras ocorreu com 60h de reação. Deste modo, mesmo o suporte puro exibindo maior quantidade na adsorção, apenas no teste de reação Fenton heterogênea houve remoção completa, mesmo quando a concentração do AM foi igual a 300 mg/L.

Ren, Zhao e Zhao (2020) utilizou catalisadores a base de estruturas orgânicas contendo metais (MOF do inglês *metal organic frameworks*) à base de Fe e Zn, a qual foram avaliadas a degradação de soluções de AM com concentração igual a 300 mg/L. Foi observado que apenas o fenômeno de adsorção não foi capaz de remover o contaminante, pois em 40 min de reação 18% de AM foi removido da solução. Os autores comentam que quanto menor for a área superficial do catalisador menor é a capacidade de adsorção. No teste Fenton heterogêneo, 96% de AM foi removido em 40 min com proporção Fe/Zn = 1. Ademais, quando a razão Fe/Zn = 1,5 houve conversão de 74%, os autores atribuem que nessa proporção houve mudança do estado de oxidação entre ferro bivalente e trivalente, afetando negativamente a remoção do poluente. Também, foi observado que ao adicionar H₂O₂ em excesso, provavelmente houve a produção de radicais hidroxilas, reduzindo a velocidade de degradação do AM nos catalisadores.

Os resultados de Ren, Zhao e Zhao (2020), Wu *et al.* (2018) e Zhao *et al.* (2018) corroboram com a hipótese de que a escolha do suporte influencia no desempenho catalítico para degradação do AM. Pois, sólidos que contêm alta porosidade contribuem no processo de adsorção, e quando há a introdução de espécies Fe, a combinação pode potencializar a degradação do poluente. Além disso, o aumento da quantidade de Fe nos sólidos tende a aumentar a remoção de contaminante. Contudo, até um certo limite, pois o metal em excesso pode inibir a degradação, sendo assim, necessário utilizar sempre uma quantidade adequada.

A partir dos resultados obtidos, nota-se um bom desempenho dos catalisadores Fe/ γ -Al₂O₃ e, apesar de não ter sido avaliada a adsorção de AM nos catalisadores, pelo reportado, espera-se que a contribuição seja pequena no tempo de observação (REN; ZHAO; ZHAO, 2020; WU *et al.*, 2018). Dessa forma, o resultado se dá pela atividade catalítica das espécies de ferro presentes no catalisador. No entanto, não podemos deixar de considerar que o ferro pode ter lixiviado para a solução. O que contribui para a reação Fenton heterogênea. Assim têm-se dois efeitos: o do catalisador homogêneo e o do catalisadores heterogêneo. Considerando os dois materiais analisados, o com o teor de 5% m/m de Fe, parece ser o mais promissor, pois poderá ser sintetizado com menor quantidade de matéria-prima.

5 CONCLUSÃO

O método de decomposição térmica do hidróxido de alumínio foi efetivo na obtenção do suporte. No qual, a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi evidenciada por meio de difratometria de raios X. E, a partir da Equação de Scherrer, calculou-se um tamanho de cristalito de cerca de 6 nm. Por outro lado, a presença da hematita nos catalisadores foi constatada a partir da análise RTP- H_2 . Sendo identificado uma redução incompleta da espécie, uma vez que, em 1000°C a espécie FeO não havia reduzido a Fe^0 , resultado que foi atribuído a interação superficial entre a espécie e o suporte. A análise ERD UV-vis corroborou com os dados do RTP- H_2 ao constatar a presença de ferro no sólido. Além disso, a partir dessa análise, é sugerido a presença majoritária de íons Fe^{3+} das partículas de Fe_2O_3 nos catalisadores com teores de 5 e 10% m/m de Fe. Também, o aumento do teor do metal promoveu aumento da absorbância, como esperado.

As análises de fisissorção de N_2 permitiu identificar a presença de estrutura predominantemente mesoporosa no suporte e catalisadores. O suporte preparado apresentou elevada área superficial específica. Quando o metal foi introduzido foi visto o aparecimento do fenômeno de histerese, além de uma redução tanto da área superficial quanto no volume de poros. Deste modo, a inserção da fase ativa levou ao preenchimento parcial dos poros do suporte pelas espécies Fe.

Os dados de DTP- NH_3 mostraram a influência da espécie metálica na redução da acidez superficial. Ao inserir Fe houve redução média de 64% da acidez quando comparado ao suporte puro, uma hipótese é o preenchimento dos sítios ácidos pelo metal. Contudo, a proporção de dessorção de NH_3 de sítios ácidos moderados e fortes se manteve, ou seja, o perfil de acidez não se alterou.

O experimento de decomposição do peróxido de hidrogênio evidenciou a inatividade do suporte na reação. Além disso, uma maior geração de radicais hidroxilas foi visto quando utilizou o catalisador $10\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Entretanto, apesar disto, o comportamento catalítico foi semelhante nos dois catalisadores estudados, com degradação de mais de 90% do AM na reação Fenton heterogênea, a qual foi observada desde 10 min de avaliação catalítica o que pode ser atribuído também a parcial lixiviação de átomos de Fe e indica que o aumento do teor metálico nos catalisadores não promoveu alterações consideráveis na reação. Para a reação avaliada sem o uso de catalisadores a conversão iniciou após 60 min e apenas 30% do poluente foi degradado em 180 min de reação.

Neste sentido, entre os dois catalisadores avaliados, o $5\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aparenta ser o mais promissor na reação Fenton heterogênea, uma vez que poderá ser sintetizado com menor quantidade de matéria-prima, representando um menor custo de obtenção.

Como sugestão para trabalhos futuros, têm-se: avaliação da adsorção de AM no tempo, avaliação da lixiviação das espécies de ferro, avaliação de diferentes parâmetros reacionais como concentração inicial de AM e de peróxido de hidrogênio, realização de testes de reuso e estudos de estabilidade dos catalisadores, avaliação de maiores quantidades de amostras no tempo inicial e realização de testes com catalisadores heterogêneos com menor quantidade de espécie ativa.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, M. Removal of methylene blue pollutant from the textile industry by adsorption onto Zeolithe: Kinetic and thermodynamic study. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 17, p. 1-11, 2022.
- ABNT, NBR 10004. Resíduos Sólidos – Classificação. **ABNT**. v.1, p. 71, 31 mai. 2004. Disponível em: <https://analiticaqmresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf>. Acesso em: 02 ago. 2023.
- ABU-ZIED, B. M. Oxygen evolution over Ag/FexAl_{2-x}O₃ (0.0 ≤ x ≤ 2.0) catalysts via N₂O and H₂O₂ decomposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1–2, p. 234–242, 2008.
- ALEXIADIS, V. I.; BOUKOS, N.; VERYKIOS, X. E. Influence of the composition of Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts on the rate of production and quality of carbon nanotubes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, n. 1–2, p. 96–108, 2011.
- ALI, L. *et al.* Effect of Ag-doping of nanosized FeAlO system on its structural, surface and catalytic properties. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. 1242–1251, 2016.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.
- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- BATHOMARCO, C. G.; FRANKE, K. N.; FERREIRA, A. P. Aspects of the interaction between Au and Fe in supported catalysts applied to the preferential CO oxidation. **Catalysis Today**, v. 344, p. 176–189, 2020.
- BERTEAU, P.; DELMON, B. Modified Aluminas: Relationship Between Activity in 1-Butanol Dehydration and Acidity Measured by NH₃ TPD. **Catalysis Today**, v. 5, p. 121-137, 1989.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. **CETESB**, v.1, 1993.
- BRASIL, Resolução CONAMA n° 430 de 13/05/2011. Diário Oficial da União. Seção 1, p. 89-91, 13 mai. 2011. Disponível em: https://www.suape.pe.gov.br/images/publicacoes/CONAMA_n.430.2011.pdf. Acesso em: 26 mar. 2023.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- CONDON, J.B. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory. **Oxford: Elsevier**, p.274, c2006.

- COSTA, R. *et al.* Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_3\text{-xMxO}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 171–178, 2006.
- DASIREDDY, V. D. B. C.; LIKOZAR, B. Direct methanol production from mixed methane/ $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2\text{O}$ feedstocks over Cu–Fe/ Al_2O_3 catalysts. **Fuel**, v. 301, p. 121084, 2021.
- DONG, M. *et al.* Biochar for the Removal of Emerging Pollutants from Aquatic Systems: A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 20, n. 3, p. 1679, 2023.
- ESCOBAR-ALARCÓN, E. *et al.* Preparation and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ catalytic supports modified with lithium. **Fuel**, v. 110, p. 278-285, 2013.
- FANG, N. *et al.* Enhancement of low-temperature activity and sulfur resistance of $\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.2}$ catalyst for NO removal by $\text{NH}_3\text{-SCR}$. **Chemical Engineering Journal**, v. 325, p. 114–123, 2017.
- FARRAUTO, R. J.; Bartholomew, C.H. Fundamentals of industrial catalytic processes. **Chapman & Hall**, v.1, 1987.
- FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, 2014.
- GALINDO-HERNÁNDEZ, F.; DOMÍNGUEZ, J. M.; PORTALES, B. Structural and textural properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts and their importance in the catalytic reforming of CH_4 with H_2S for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 287, p. 13–24, 2015.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 01, p. 71-78, 2000.
- GUPTA, V. K. *et al.* Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. **Separation and Purification Technology**, v. 40, n. 1, p. 87–96, 2004.
- IQBAL, M. M. A. *et al.* Catalytic methanation over nanoparticle heterostructure of Ru/Fe/Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: Performance and characterisation. **Renewable Energy**, v. 162, p. 513-524, 2020.
- ITALIANO, C. *et al.* CO and CO_2 methanation over Ni catalysts supported on CeO_2 , Al_2O_3 and Y_2O_3 oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 264, p. 118494, 2020.
- JIA, S. *et al.* Oxidation-absorption process for simultaneous removal of NO_x and SO_2 over Fe/ Al_2O_3 @ SiO_2 using vaporized H_2O_2 . **Chemosphere**, v. 291, p. 133047, 2022.
- JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C. *et al.* Structural characterisation of Ni/alumina reforming catalysts activated at high temperatures. **Applied Catalysis A: General**, v. 466, p. 9–20, 2013.
- KHAN, I. *et al.* Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 242, n. 14, p. 1-30, 2022.

- LOPES, P. A. **Efeito do íon isomórfico (Cu^{2+}) e da adição de agente precipitante na atividade de um óxi-hidróxido de ferro.** 2020. 75 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2020.
- MÄHRINGER, A. *et al.* Energy Efficient Ultrahigh Flux Separation of Oily Pollutants from Water with Superhydrophilic Nanoscale Metal–Organic Framework Architectures. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 60, n. 10, p. 5519–5526, 2021.
- MENG, F. *et al.* Surface structure and catalytic performance of Ni-Fe catalyst for low-temperature CO hydrogenation. **Journal of Chemistry**, v. 2014, 2014.
- NAZMI, N. *et al.* Catalytic oxidative desulfurisation over Co/Fe- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: performance, characterisation and computational study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 1009-1020, 2022.
- PALANI, G. *et al.* Current trends in the application of nanomaterials for the removal of pollutants from industrial wastewater treatment - A review. **Molecules**, v. 26, p. 1-16, 2021.
- PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton like reactions – a review. **Clay Minerals**, v. 47, n. 3, p. 285–302, 2012.
- PRADHAN, A. C. *et al.* Mesoporous nanocomposite Fe/ Al_2O_3 -MCM-41: An efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 20, p. 12753–12760, 2011.
- QI, F.; XU, B.; CHU, W. Heterogeneous catalytic ozonation of phenacetin in water using magnetic spinel ferrite as catalyst: Comparison of surface property and efficiency. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 396, p. 164–173, 2015.
- REN, G.; ZHAO, K.; ZHAO, L. A Fenton-like method using ZnO doped MIL-88A for degradation of methylene blue dyes. **RSC Advances**, v. 10, n. 66, p. 39973–39980, 2020.
- SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater - A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 167, p.645-661, 2012.
- SHIBIAO, R. *et al.* Influence of Nickel Salt Precursors on the Hydrogenation Activity of Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst. **Chinese Journal Of Catalysis**, v. 28, n. 7, p. 651-656, 2007.
- SOM, I.; ROY, M.; SAHA, R. Advances in Nanomaterial-based Water Treatment Approaches for Photocatalytic Degradation of Water Pollutants. **ChemCatChem**, v. 12, p. 3409-3433, 2020.
- SOUZA, K. C.; ANTUNES, P. M. Adsorção do corante reativo azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. **Quim. Nova**. v. 1, n. 05, p. 651-656, 2013.
- THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TORRES-PÉREZ, J.; MEDELLÍN-CASTILLO, N.; REYES-LÓPEZ, S. Y. α and γ Alumina Spheres for Azo Dye (Allura Red) Removal from Aqueous Media. **Adsorption Science and Technology**, v. 2022, p. 1-14, 2022.

WAN, H. *et al.* Study on Fe-Al₂O₃ interaction over precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 10, p. 1538–1545, 2007.

WANG, S. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 3, p. 714–720, 2008.

WANG, Z. *et al.* Catalytic ozonation with γ -Al₂O₃ sphere supported highly dispersed iron species: Preparation, performance and catalytic mechanism. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 658, p. 130560, 2023.

WORCH, D.; SUPRUN, W.; GLÄSER, R. Fe and Cu-oxides supported on γ -Al₂O₃ as catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ethanol. Part I: catalyst preparation, characterization, and activity. **Chemical Papers**, v. 68, n. 9, p. 1228-1239, 2014.

WU, Z. *et al.* Adsorption and Synergetic Fenton-like Degradation of Methylene Blue by a Novel Mesoporous α -Fe₂O₃/SiO₂ at Neutral pH. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 16, p. 5539–5549, 2018.

YANG, X. *et al.* Sulfate-enhanced low-temperature activity of Pt/ γ -Al₂O₃ for landfill gas deoxygen. **Fuel**, v. 332, p. 1-9, 2023.

YAP, C; GAN, S.; NG, H. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. **Chemosphere**, v. 83, p. 1414-1430, 2011.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v. 16, p. 1193-1226, 2019.

YU, W. *et al.* Catalytic performances and leaching behavior of typical natural iron minerals as electro-Fenton catalysts for mineralization of imidacloprid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 118, p. 132-146, 2023.

ZHAO, J. *et al.* Organics Wastewater Degradation by a Mesoporous Chromium-Functionalized γ -Al₂O₃ with H₂O₂ Assistance. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, n. 4, 2018.

ZHOU, H. *et al.* Preparation, characterization, and properties of monolithic Fe/Al₂O₃/cordierite catalysts for NO reduction with C₂H₆. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 402–409, 2015.

ZHU, Y. *et al.* Strategies for enhancing the heterogeneous fenton catalytic reactivity: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 255, 2019.

ZHUZHGOV, A. *et al.* Effect of the laser-synthesized γ -Al₂O₃ support on the activity of Fe/ γ -Al₂O₃ nanopowders in dehydrogenation of isobutane. **Molecular Catalysis**, v. 535, p. 112892, 2023.