

## Síntese de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sobre os suportes $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e ZSM-5 para uso na degradação de poluente orgânico pelo processo foto-Fenton heterogêneo sob irradiação visível e solar

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthesis on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and ZSM-5 supports for use in pollutant degradation by heterogeneous photo-Fenton process under visible and solar irradiation

Jivago Schumacher de Oliveira<sup>1</sup>, Fabiano da Costa Halmenschlager<sup>1</sup>, Sérgio Luiz Jahn<sup>1</sup>, Edson Luiz Foletto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, CEP: 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.  
e-mail: jivago.s.o@hotmail.com, fabiano\_halmenschlager@yahoo.com.br, sergiojahn@gmail.com, efoletto@gmail.com

### RESUMO

Neste trabalho, ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) foi sintetizada sobre aluminato de magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) e zeólita ZSM-5 e a atividade catalítica desses materiais na reação foto-Fenton visando a decomposição de um poluente orgânico em solução aquosa foi avaliada. Ferrita de cobalto foi sintetizada sobre os suportes pela rota solvotérmica. Os materiais magnéticos foram caracterizados por difração de raios-X, isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. Os catalisadores foram avaliados na degradação de corante amaranth sob irradiações visível artificial e solar. Os sistemas produzidos  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$  apresentaram satisfatórias atividades catalíticas, sendo superior comparado a ferrita de cobalto pura. As atividades catalíticas para ambos os sistemas foram superiores quando do uso de irradiação solar, atingindo 95 % de descoloração e 80 % de mineralização em 30 e 240 min de reação, respectivamente. Portanto,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e ZSM-5 como suportes para a ferrita de cobalto apresentam-se como materiais promissores para a degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através da reação foto-Fenton heterogênea.

**Palavras-chave:** ferrita de cobalto, decomposição de poluente orgânico, foto-Fenton, propagação da energia solar.

### ABSTRACT

In this work, cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) was synthesized on magnesium aluminate ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) and ZSM-5 zeolite and the catalytic activity of these materials in the photo-Fenton reaction for the decomposition of an organic pollutant in aqueous solution was evaluated. Cobalt ferrite was synthesized on the supports by the solvothermal route. The magnetic materials were characterized by X-ray diffraction, adsorption/desorption isotherms of nitrogen, scanning electron microscopy and X-ray dispersive energy spectroscopy. The catalysts were evaluated for the degradation of amaranth dye under artificial visible and solar irradiations. The produced materials  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$  presented satisfactory catalytic activities, being superior compared to pure cobalt ferrite. Both the systems showed higher catalytic activity when solar irradiation was used, reaching 95% of decoloration and 80% of mineralization at 30 and 240 min of reaction, respectively. Therefore,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and ZSM-5 as supports for the cobalt ferrite are promising materials aiming the degradation of organic pollutants in aqueous solutions through the heterogeneous photo-Fenton reaction.

**Keywords:** cobalt ferrite, organic pollutant decomposition, photo-Fenton, solar energy propagation.

## 1. INTRODUÇÃO

As elevadas cargas de compostos orgânicos recalcitrantes presentes nas águas residuais industriais têm levado a esforços recentes de muitos pesquisadores na busca de métodos de tratamento mais eficientes [1].

Atualmente os processos oxidativos avançados (POAs) têm recebido grande atenção por ser uma tecnologia emergente para a degradação de poluentes orgânicos em efluentes aquosos [2,3].

Os POAs se destacam por serem métodos promissores e eficientes, pois geram agentes altamente reativos, tais como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que promovem a oxidação dos compostos orgânicos em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e alguns sais inorgânicos [4,5]. Dentre os POAs, o processo foto-Fenton heterogêneo é considerado eficiente para degradar poluentes orgânicos presente em águas residuais [6-8], além de apresentar como vantagem a recuperação e reutilização do catalisador em reações subsequentes [9-11]. Esse processo emprega a combinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e irradiação em um meio aquoso ácido ( $\text{pH} \leq 3$ ), produzindo radicais altamente oxidativos ( $\bullet\text{OH}$ ) [12,9].

Materiais baseados em ferro tais como ferritas, com fórmula geral  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , onde “M” representa um cátion metálico, têm sido largamente utilizados como potenciais catalisadores foto-Fenton heterogêneos, devido à sua alta atividade catalítica, estrutura cristalina estável, solubilidade extremamente baixa e, especialmente, propriedade magnética para a sua separação do meio reacional por um campo magnético [13-15].

Devido ao seu baixo *band gap* (ao redor de 2.0 eV), as ferritas possuem a capacidade de absorver luz visível, além da luz UV [13,16], tornando assim, altamente eficientes em um largo espectro de irradiação.

Vários trabalhos demonstraram que o uso de diferentes suportes para ancorar e dispersar uma fase ativa leva a uma maior eficiência do catalisador, pois geram uma interação superior entre as moléculas poluentes e os radicais  $\bullet\text{OH}$  formados na superfície do catalisador, proporcionando uma maior velocidade de reação [17,18,2]. Até o momento não foi reportado na literatura a utilização da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) suportada em aluminato de magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) ou zeólita ZSM-5 para aplicação na degradação de poluentes orgânicos através POAs.

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo sintetizar  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sobre dois suportes,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e ZSM-5, e avaliar a atividade catalítica desses materiais na degradação de poluente orgânico através da reação foto-Fenton heterogênea sob luz visível e solar.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Suportes

Os suportes ZSM-5 e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  usados nesse trabalho são os mesmos já preparados anteriormente pelos autores [2,19], respectivamente, onde consta detalhadamente os respectivos procedimentos de síntese e caracterizações.

### 2.2 Preparação de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) na forma pura foi usado como um catalisador referência para fins comparativos de atividade catalítica. O material foi sintetizado por rota solvotérmica, utilizando cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como precursores dos metais cobalto e ferro, respectivamente, e etilenoglicol ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) como solvente. A razão estequiométrica dos sais usada foi de 1:2 = Co:Fe, de acordo com a fórmula estrutural do óxido  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Assim, 4 mmol de cloreto de cobalto e 8 mmol de cloreto férrico foram dissolvidos em 120 mL de etilenoglicol sob agitação, seguido da adição de 60 mmol acetato de sódio ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). A solução foi transferida para o interior de copos de teflon acoplados a autoclaves de aço inoxidável e, em seguida, submetida a uma temperatura de 200 °C por 10 h. Após, os sólidos produzidos foram lavados com água destilada e, posteriormente, secos a 100 °C por 24 h.

### 2.3 Preparação da ferrita suportada

Para obter os catalisadores  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ , pós de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e ZSM-5 foram adicionadas na solução alcoólica descrita anteriormente na síntese de ferrita de cobalto, em quantidades suficientes para se obter um teor de 10% em massa de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sobre cada suporte. As misturas foram agitadas magneticamente por 1 h, e subsequentemente, submetidas a um tratamento de ultrassom por 30 min (Branson Ultrasonic Cleaner 2510R-MT, 100W, 42 KHz). Posteriormente, as suspensões foram transferidas para o interior de copos de teflon acoplados a autoclaves de aço inoxidável, e submetidas a uma temperatura de 200 °C por 10 h. Por fim, os materiais formados foram simultaneamente filtrados e lavados com água destilada, e secos a 100 °C por 24 h. No final dessa etapa, amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  suportadas sobre  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) e ZSM-5 ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ ) foram obtidas.

## 2.4 Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) usando um difratômetro Rigaku Miniflex 300, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, com passo de  $0,03^\circ$  (em  $2\theta$ ) e tempo de aquisição de 0,9 s. As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  foram obtidas em um instrumento Micromeritics ASAP 2020. Antes da análise, as amostras foram degaseificadas a  $200^\circ\text{C}$  sob vácuo. As áreas de superfície específica foram calculadas de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e as distribuições de tamanho de poro foram obtidas de acordo com o método Barret-Joyner-Halenda (BJH). A morfologia e composição química das partículas das amostras foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, equipamento Carl Zeiss, Sigma 300VP) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), respectivamente. A fim de avaliar a estabilidade química dos catalisadores, o teor de ferro lixiviado na solução após a reação foi determinado por espectrometria de absorção atômica de chama (Agilent 240FS).

## 2.5 Ensaios catalíticos

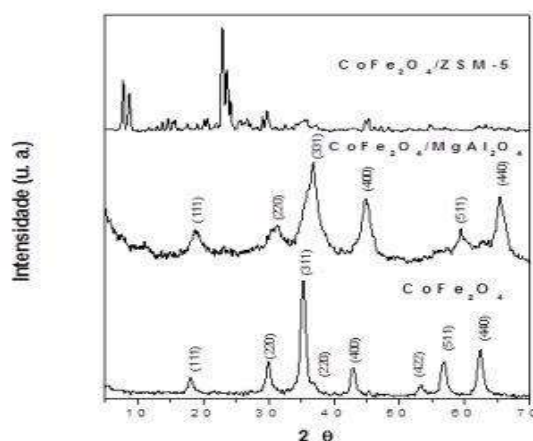
Como molécula modelo poluente, utilizou-se o corante azo Amarantho (CAS n. 915-67-3,  $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$ , massa molecular:  $604,47 \text{ g mol}^{-1}$ ). As reações foto-Fenton foram realizadas usando um recipiente de vidro (250 mL) disposto sobre um agitador magnético, e irradiadas sob luz artificial visível e solar. Para os ensaios sob luz visível, foi usada uma lâmpada fluorescente comercial (85 W, Empalux, intensidade de irradiação:  $3,8 \text{ mW/cm}^2$ ) localizada a 10 cm acima da superfície da solução aquosa de corante. Para os experimentos sob luz solar, a solução foi exposta ao ar livre em um dia sem nuvens. O diagrama esquemático do sistema reacional solar usado nesse trabalho está apresentado em outro lugar [20]. Os ensaios sob irradiação solar foram feitos entre 11:00 e 14:00 no mês de maio de 2017 em Santa Maria, Brasil ( $29^\circ 41' 02'' \text{ S}$  e  $53^\circ 48' 25'' \text{ O}$ ).

A intensidade média de irradiação solar foi de  $75 \text{ mW/cm}^2$  (Instituto Nacional de Meteorologia, 2017). Os experimentos foram realizados empregando uma relação de 0,5 g de catalisador por litro de solução de corante, enquanto que, para o ensaio com o catalisador referência  $CoFe_2O_4$ , foi empregado 0,05 g por litro de solução, correspondente ao teor de  $CoFe_2O_4$  (10% em massa) contido nos sistemas  $CoFe_2O_4/MgAl_2O_4$  e  $CoFe_2O_4/ZSM-5$ . A concentração do corante na solução foi de  $75 \text{ mg L}^{-1}$ . A solução foi ajustada ao  $pH = 2,9$  com ácido sulfúrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). A solução (100 mL) foi agitada na presença do catalisador até atingir o equilíbrio de adsorção. Então,  $8 \text{ mmol L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) foi adicionado a solução, e esta foi exposta a irradiação (visível ou solar), dando início a reação foto-Fenton. A descoloração da solução foi determinada pela leitura da cor em um espectrofotômetro UV-vis (Bel Photonics, SP1105), no comprimento de onda de 525 nm. A mineralização da solução foi determinada usando um analisador TOC-L CPH/CPN (Shimadzu). A cinética de descoloração da solução foi expressa pela razão  $C/C_0 (= A/A_0)$  em função do tempo, enquanto a cinética de mineralização da solução foi expressa em termos de  $COT/COT_0$  em função do tempo, onde:  $A_0$  e  $A$  são as absorvâncias da solução de corante inicial e no tempo de reação  $t$ , respectivamente;  $COT$  e  $COT_0$  são as concentrações totais de carbono orgânico inicial e no tempo de reação  $t$ , respectivamente. Os ensaios foram realizados em triplicata em um erro experimental de no máximo 4% foi observado tanto para a descoloração quanto para a mineralização do corante.

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Caracterização dos materiais

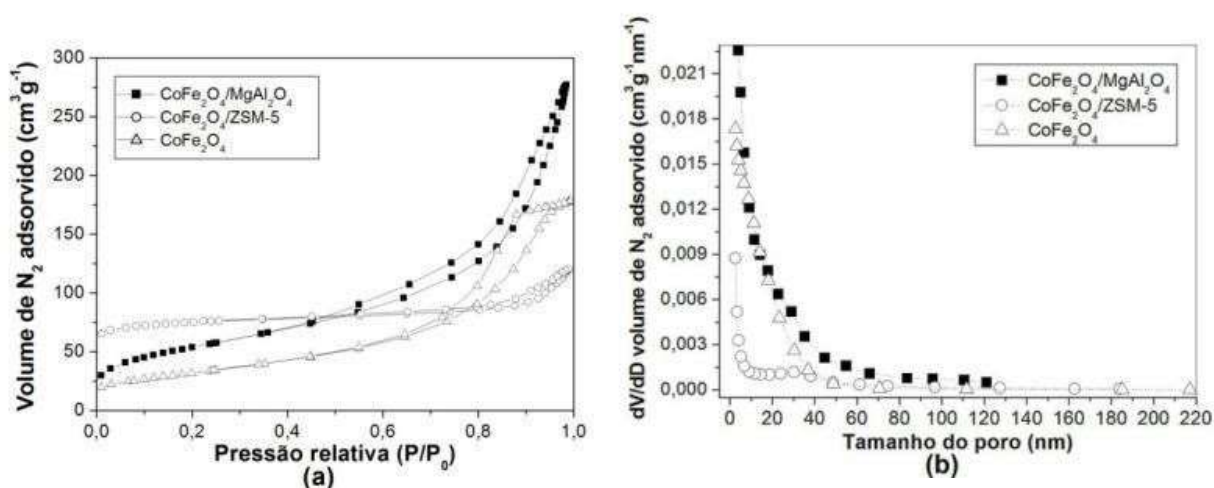
Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X de  $CoFe_2O_4$  puro e dos sistemas  $CoFe_2O_4/MgAl_2O_4$  e  $CoFe_2O_4/ZSM-5$ .



**Figura 1:** Difratogramas das amostras  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ .

É possível observar que houve a formação da fase única  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , com picos de difração localizados em  $2\theta$  a  $18.29^\circ$ ,  $30.08^\circ$ ,  $35.44^\circ$ ,  $37.06^\circ$ ,  $43.06^\circ$ ,  $53.45^\circ$ ,  $56.97^\circ$  e  $62.59^\circ$ , os quais correspondem aos planos de reflexão de (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), respectivamente, de acordo com o cartão JCPDS número 22-1086. Para o sistema  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , os planos de reflexão (111), (220), (311), (440), (511) e (440) são correspondentes a estrutura do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (cartão JCPDS número 77-1203), enquanto que para o sistema  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ , picos característicos da estrutura da zeólita ZSM-5 foram observados [21, 2]. Cabe ressaltar que nenhum pico de difração correspondente a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi observado sobre os difratogramas de ambos os sistemas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ . Para o sistema  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , ambos os componentes  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  possuem picos localizados praticamente sobre as mesmas posições  $2\theta$ , resultando em uma sobreposição dos mesmos. No caso do material  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ , o componente  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pode estar altamente disperso sobre a superfície do suporte ZSM-5, tornando assim, indetectável por DRX na quantidade usada nesse trabalho [22, 23].

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (Figura 2a) e as respectivas distribuições de tamanho de poros (Figura 2b) das amostras  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ . As propriedades físicas das amostras obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio estão apresentadas na Tabela 1.



**Figura 2:** Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  (a) e distribuição do tamanho de poros (b) das amostras  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ .

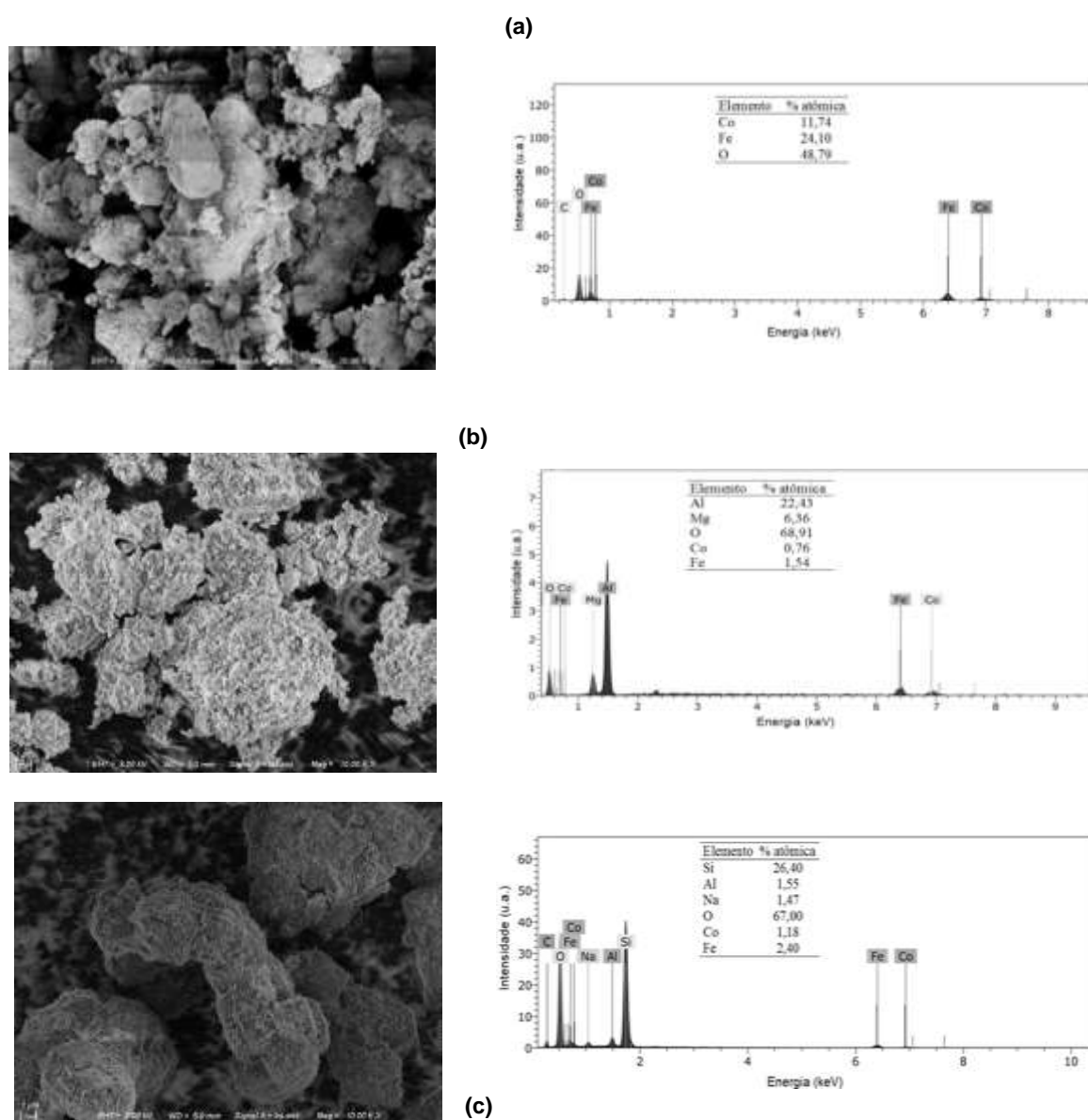
Na Figura 2a, observa-se que as isotermas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  apresentam um acentuado *loop* de histerese, indicando ser um material com estrutura mesoporosa do tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). O material  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  apresenta isotermas do tipo V, características de uma estrutura predominante mesoporosa. A amostra apresenta diâmetro médio de poros localizados na região mesoporosa ( $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ ), de acordo com os resultados mostrados na Tabela 1. A amostra  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$  apresenta uma combinação de isotermas do tipo I e IV (Figura 2a), indicando a presença de microporos associados com mesoporos. A presença de mesoporos na amostra  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$  pode ser observada através da curva de distribuição de tamanho de poros (Figura 2b), o qual se estende até a região de mesoporos ( $d > 2 \text{ nm}$ ).

Observa-se (Tabela 1) que o uso do suporte ZSM-5 proporcionou uma maior área de superfície comparado ao  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , embora com menor volume total de poros. Com relação ao diâmetro médio de poros, todos os materiais apresentaram valores relativamente próximos.

**Tabela 1:** Propriedades físicas das amostras.

AMOSTRA	ÁREA BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	VOLUME TOTAL DE POROS (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS (nm)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	116	0,282	8,88
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	196	0,427	9,81
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /ZSM-5	254	0,184	11,52

A Figura 4 apresenta as imagens de MEV e a composição química das amostras CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figura 3a), CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figura 3b) e CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZSM-5 (Figura 3c). As imagens de todas as amostras mostram aglomerações de partículas com formas irregulares. Através dos resultados da análise de EDX, a razão atômica Co:Fe encontrada para todas as amostras foi cerca de 1:2, confirmando a formação da ferrita (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sobre a superfície das partículas dos suportes.



**Figura 3:** Micrografias e análise de EDX das amostras (a) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e (c) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZSM-5.

A Figura 4 mostra as partículas dos materiais atraídos por um ímã, confirmando suas propriedades



magnéticas, as quais podem ser facilmente separadas da solução reacional por um campo magnético, sendo muito importante para as aplicações práticas no tratamento de águas residuais em escala industrial.

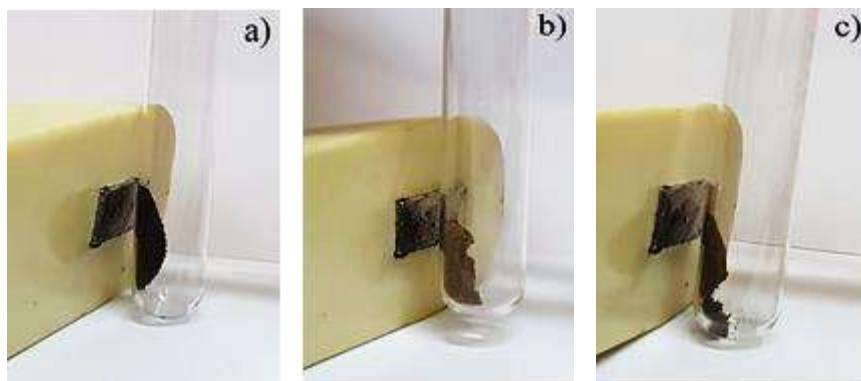


Figura 4: Imagens fotográficas dos materiais magnéticos (a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e (c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ .

### 3.2 Atividade catalítica

A Figura 5 apresenta os resultados da eficiência de descoloração (Figura 5a) e remoção de carbono orgânico total (COT) (Figura 5b) para a solução de corante amaranço, usando os catalisadores  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  na presença de irradiação artificial visível. Cabe ressaltar que ensaios preliminares realizados sob a condição Fenton (presença de catalisador e peróxido de hidrogênio e sem irradiação) apresentaram eficiências desprezíveis de descoloração da solução.

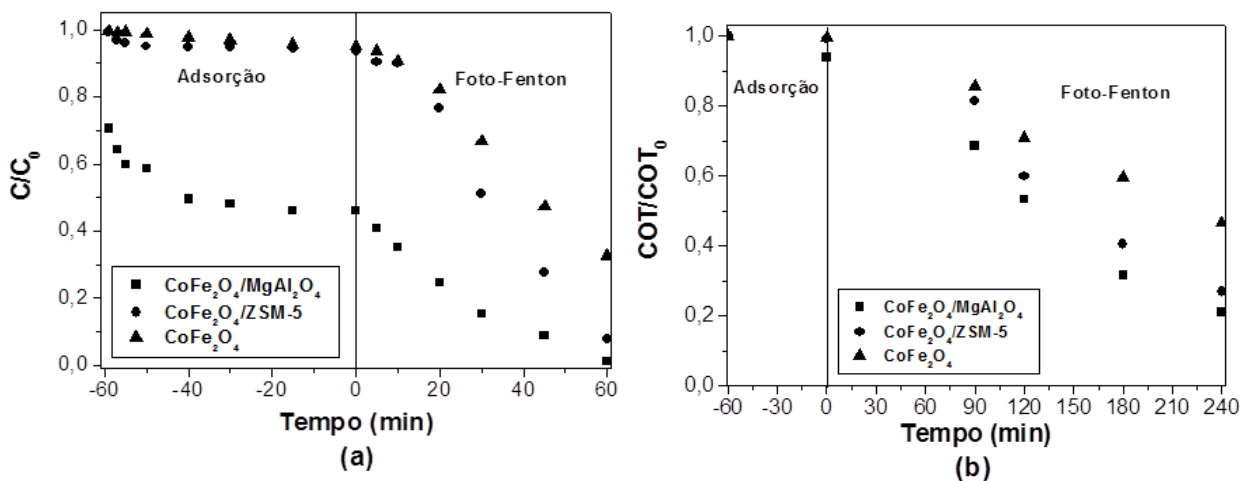


Figura 5: Eficiência de (a) descoloração e (b) remoção de COT da solução de amaranço sob luz visível.

Observando o desempenho dos catalisadores (Figura 5a), a ferrita de cobalto suportada nos dois suportes apresentou desempenho significativamente superior comparada a ferrita pura, demonstrando que o uso de suportes é primordial para a obtenção de uma maior descoloração da solução. Esse resultado pode ser atribuído a grande dispersão da ferrita sobre a superfície dos suportes, e conseqüentemente, levando a um aumento do contato da superfície do catalisador com as moléculas poluentes, gerando uma rápida velocidade de degradação. O sistema  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  demonstrou uma eficiência ligeiramente maior em comparação com o sistema  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$  em 60 min de reação, o qual pode ser atribuído a sua maior capacidade adsorptiva. Comportamento similar foi observado para a remoção de COT (Figura 5b), onde a ferrita suportada em ambas as matrizes foi mais eficaz, sendo que o uso do suporte  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  apresentou também

atividade ligeiramente maior comparado ao suporte ZSM-5. Cerca de 80 % de remoção de COT foi alcançado em 240 min de reação usando  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  como catalisador foto-Fenton.

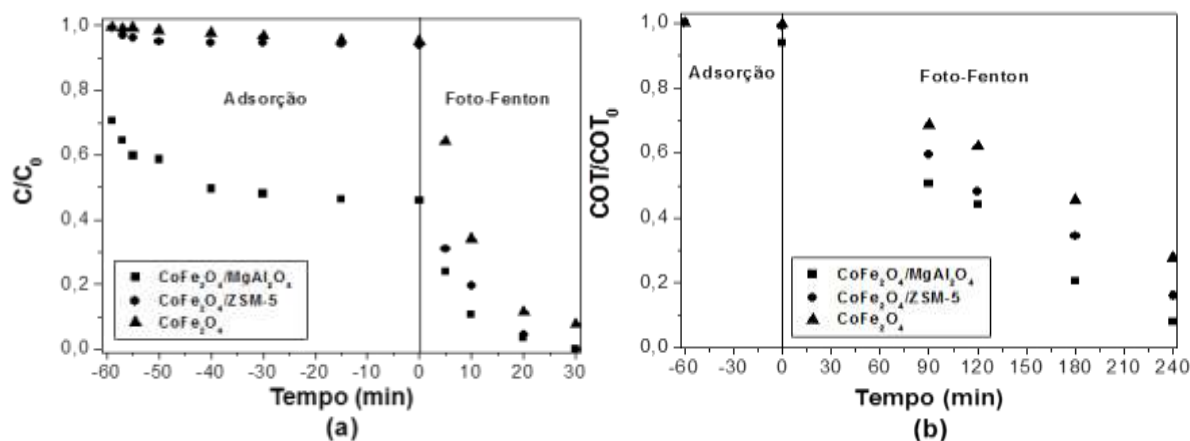
As constantes de velocidade de descoloração ( $k_d$ ) e mineralização ( $k_m$ ) do corante foram obtidas através da inclinação da reta, de acordo com as Eqs. (1) e (2), e ambas seguiram o modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_d t \tag{1}$$

$$\ln\left(\frac{\text{COT}}{\text{COT}_0}\right) = k_m t \tag{2}$$

Onde:  $k_d$  e  $k_m$  são as constantes de velocidade para a descoloração e mineralização do corante, respectivamente, e ambas foram determinadas a partir da inclinação das respectivas retas.

Conforme os resultados das constantes de velocidade de descoloração ( $k_d$ ) (Tabela 2), os maiores valores ocorreram para a ferrita de cobalto quando suportada, sendo duas vezes ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ ) a três vezes ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) mais rápido em relação a ferrita de cobalto pura. O comportamento das constantes de mineralização ( $k_m$ ) foi semelhante ao do de descoloração, apenas com uma diferença ligeiramente menor entre elas, conforme Tabela 2.



**Figura 6:** Eficiência de (a) descoloração e (b) remoção de COT da solução de amaranth sob luz solar.

Na Figura 6 estão apresentados os resultados da eficiência de descoloração (Figura 6a) e remoção de COT (Figura 7b) para todos os catalisadores irradiados sob luz solar.

Ao comparar a eficiência de descoloração entre os sistemas suportados e a ferrita de cobalto pura (Figura 6a), uma ligeira diferença pode ser observada em 30 min de reação em prol dos catalisadores suportados. Comparando os catalisadores suportados, ambos apresentaram similar eficiência de descoloração (Figura 6a). Para os resultados de remoção de COT (Figura 6b), os sistemas suportados apresentaram superior atividade comparada a ferrita pura, sendo que o uso do suporte  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  foi mais benéfico em relação ao suporte ZSM-5. A partir dos valores das constantes de velocidade  $k_d$  e  $k_m$  mostradas na Tabela 2, verificou-se que as velocidades de reação foram mais rápidas quando da utilização dos catalisadores  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$  comparados a ferrita pura. Para a remoção de COT, o sistema  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  apresentou maior velocidade de reação em relação ao  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ . Através da Figura 5 e Figura 6, é possível verificar que o material  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  apresentou superior capacidade de adsorção do amaranth comparado ao  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ , o qual pode ser atribuído ao seu maior volume de poros (Tabela 1). Entretanto, a superior capacidade de adsorção usando  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  como suporte de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  não resultou em um ganho significativo no resultado de degradação do corante quando comparado ao suporte

ZSM-5. Dessa forma, apesar da baixa capacidade de adsorção do suporte ZSM-5, uma alta eficiência de descoloração e mineralização através do seu uso sob ambas as irradiações visível e solar ocorreu.

A utilização da irradiação solar promoveu um surpreendente ganho na atividade catalítica em relação à configuração com luz visível. Tanto  $k_d$  quanto  $k_m$  foram superiores com o uso da irradiação solar para todos os catalisadores (Tabela 2). A superior atividade catalítica usando luz solar está associada a presença de cerca de 5% de irradiação no comprimento de onda no ultravioleta [24].

**Tabela 2:** Constantes de velocidade para a descoloração e mineralização do corante amaranço sob irradiação visível e solar.

CATALISADOR	LUZ VISÍVEL				IRRADIAÇÃO SOLAR			
	$k_d$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_m$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_d$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_m$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18,10 x10 <sup>-3</sup>	0,98	3,20 x10 <sup>-3</sup>	0,98	87,90 x10 <sup>-3</sup>	0,98	5,20 x10 <sup>-3</sup>	0,98
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /ZSM-5	39,30 x10 <sup>-3</sup>	0,95	5,60 x10 <sup>-3</sup>	0,97	193,50 x10 <sup>-3</sup>	0,97	7,30 x10 <sup>-3</sup>	0,98
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	54,40x10 <sup>-3</sup>	0,96	6,50 x10 <sup>-3</sup>	0,98	214,50 x10 <sup>-3</sup>	0,96	10,10 x10 <sup>-3</sup>	0,97

Devido a reação Fenton ser realizada em pH ácido (abaixo de 3), o elemento ferro pode ser lixiviado para a solução durante a reação. Dessa forma, esse elemento foi monitorado por espectrometria de absorção atômica de chama a fim de avaliar a estabilidade dos catalisadores, sendo os resultados apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Teor de ferro lixiviado dos catalisadores após 240 min de reações de foto-Fenton.

Catalisador	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /ZSM-5
Teor Lixiviado			
Ferro (mg L <sup>-1</sup> )	0,448	1,409	1,419

Foram encontrados valores de ferro lixiviado abaixo de 1,5 mg L<sup>-1</sup> para todos os materiais, após 240 min de reação. Esses valores encontram-se em conformidade com o valor estabelecido pela legislação ambiental brasileira (CONAMA) [25] para descarte em efluentes, que é de 15 mg L<sup>-1</sup> para o Fe, indicando uma satisfatória estabilidade dos materiais produzidos neste trabalho para uso como catalisadores em reações foto-Fenton em soluções aquosas ácidas.

#### 4. CONCLUSÃO

A obtenção dos sistemas catalíticos magnéticos CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZSM-5 foi realizado com sucesso. Ambos os sistemas apresentaram propriedades físicas intrínsecas que culminaram em resultados relevantes para a efetiva degradação do corante amaranço na reação foto-Fenton. Os resultados mostraram que os sistemas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZSM-5 foram mais eficientes quando comparado a ferrita de cobalto pura. No que diz respeito à fonte de irradiação, a solar mostrou ser muito mais efetiva. Em geral, pode-se afirmar que ambos os materiais MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e ZSM-5 podem ser usados como potenciais suportes de ferrita de cobalto, atingindo resultados promissores para a degradação de poluentes orgânicos presentes em soluções aquosas através do uso do processo foto-Fenton.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] BOCZKAJ, G., FERNANDES, A. "Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review", *Chemical Engineering Journal*, v. 320, pp. 608–633, March 2017.
- [2] OLIVEIRA, J.S., DRUMM, F. C., MAZUTTI, M. A., *et al.*, "Preparação do sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5 para



uso como catalisador na reação foto-Fenton”, *Cerâmica*, v. 62, pp. 281-287, Agosto 2016.

[3] POURAN S.R., RAMAN, A., DAUD, W. “Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions”, *Journal of Cleaner Production*, v. 64, pp. 24-35, Sep. 2014.

[4] BOKARE, A.D., CHOI, W. “Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes”, *Journal of hazardous materials*, v. 275, pp. 121-135, Jun. 2014.

[5] HOU, B., HAN, H., JIA, S., *et al.*, “Heterogeneous electro-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: kinetics with the Fermi's equation” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 56 pp. 138-147, April 2015.

[6] NAVALON, S., ALVARO, M., GARCIA, H. “Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, pp. 1-26, July 2010.

[7] ANCHIETA, C.G., SEVERO, E.C., RIGO, C., *et al.*, “Rapid and facile preparation of zinc ferrite (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) oxide by microwave-solvothermal technique and its catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton reaction”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 160 pp. 141-147, June 2015.

[8] MIRZAEI, A., CHEN, Z., HAGHIGHAT, F., *et al.*, “Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes – A review”, *Chemosphere*, v. 174, pp. 665-688, Feb. 2017.

[9] SOON, A.N., HAMEED, B.H. “Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous photo-Fenton catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, v. 450, pp. 96–105, Nov. 2013.

[10] DULOVA, N., TRAPIDO, M., DULOV, A. “Catalytic degradation of picric acid by heterogeneous Fenton-based processes”, *Environ. Technol.*, v. 32, pp. 439 – 446, Feb-Mar 2011.

[11] HE, J., YANG, X., MEN, B., *et al.*, “Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review”, *Journal of environmental sciences*, v. 39, pp. 97–109, Dec. 2016.

[12] PIGNATELLO, J.J. “Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> catalyzed degradation of chlorophenox herbicides by hydrogen peroxide”, *Environmental Science and Technology*, v. 26, pp. 944-951, May 1992.

[13] DOM, R., SUBASRI, R., RADHA, K., *et al.*, “Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation”, *Solid State Communications*, v. 151, pp. 470–473, Mar. 2011.

[14] TEZUKA, K., KOGURE, M., SHAN, J.Y. “Photocatalytic degradation of acetic acid on spinel ferrites MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mg, Zn, and Cd)”, *Catalysis Communications*, v. 48, pp. 11–14, Mar. 2014.

[15] DU, Y., MAB, W., LIUA, P., *et al.*, “Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles supported on titanate nanotubes(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst forperoxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 308, pp. 58–66, January 2016.

[16] CASBEER, E., SHARMA, V.K., LI, X-Z. “Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review”, *Separation and Purification Technology*, v. 87 pp. 1–14, Mar. 2012.

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

[18] YUAN, N., ZHANG, G., GUO, S., *et al.*, “Enhanced ultrasound-assisted degradation of methyl orange and metronidazole by rectorite-supported nanoscale zero-valent iron”, *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 28, pp. 62-68, January 2016.

[19] FOLETTO, E.L., ALVES, R.W., JAHN, S.L. “Preparation of Ni/Pt Catalysts Supported in Spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) for methane reforming reaction”, *Journal of Power Sources*, v. 161, pp. 531-534, Oct. 2006.

[20] COLLAZZO, G.C., FOLETTO, E.L., JAHN, S.L., *et al.*, “Degradation of Direct Black 38 dye under visible light and sunlight irradiation by N-doped anatase TiO<sub>2</sub> as photocatalyst”, *Journal of Environmental Management*, v. 98, pp. 107-111, May 2012.

[21] TREACY, M.M.J., HIGGINS, J. B. “Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 4nd Editon, The Stucture Commission of the International Zeolite Association”, 2001. Disponível em: <[http://www.iza-structure.org/databases/books/Collection\\_4ed.pdf](http://www.iza-structure.org/databases/books/Collection_4ed.pdf)>

[22] OLIVEIRA, J.S., MAZUTTI, M.A., URQUIETA-GONZALEZ, E., *et al.*, “Preparation of Mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported ZSM-5 Zeolites by Carbon-Templating and their Evaluation as Photo-Fenton Catalysts to Degrade Organic Pollutant”, *Materials Research*.v. 19, pp. 1399-1406, Sep. 2016.

[23] ZEPEDA, T.A., PAWELEC, B., FIERRO, J.L.G., *et al.*, “Effect of Al and Ti content in HMS material



on the catalytic activity of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, pp. 157-170, April 2008.

[24] Instituto Nacional de meteorologia. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>>

[25] CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol\\_lanceflue\\_30e31mar11.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf)>

#### ORCID

Jivago Schumacher de Oliveira

<https://orcid.org/0000-0003-2772-0801>

Fabiano da Costa Halmenschlager

<https://orcid.org/0000-0002-5696-1981>

Ségio Luiz Jahn

<https://orcid.org/0000-0001-6552-142X>

Edson Luiz Foletto

<http://orcid.org/0000-0003-2443-7445>