



ALINE AUXILIADORA TIRELI

**TRANSFORMAÇÃO DE CONTAMINANTES VIA
OXIDAÇÃO E ADSORÇÃO REATIVA
EMPREGANDO ARGILAS QUIMICAMENTE
MODIFICADAS**

LAVRAS – MG

2014

ALINE AUXILIADORA TIRELI

**TRANSFORMAÇÃO DE CONTAMINANTES VIA OXIDAÇÃO E
ADSORÇÃO REATIVA EMPREGANDO ARGILAS QUIMICAMENTE
MODIFICADAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Dr. Mário César Guerreiro

Co-Orientadora: Dra Iara do Rosário Guimarães

**LAVRAS - MG
2014**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Tireli, Aline Auxiliadora.

Transformação de contaminantes via oxidação e adsorção reativa
empregando argilas quimicamente modificadas / Aline Auxiliadora
Tireli. – Lavras : UFLA, 2014.

136 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Mário César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Argila. 2. Oxidação. 3. Fenton. 4. Dessulfurização. 5.
Adsorção. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 541.33

ALINE AUXILIADORA TIRELI

**TRANSFORMAÇÃO DE CONTAMINANTES VIA OXIDAÇÃO E
ADSORÇÃO REATIVA EMPREGANDO ARGILAS QUIMICAMENTE
MODIFICADAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 28 de novembro de 2014.

Dra. Eliane Cristina de Resende UFLA
Dra. Cinthia Soares de Castro UNIFAL
Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

Dra. Iara do Rosário Guimarães
Co-Orientadora

**LAVRAS - MG
2014**

DEDICO:

O mestre é aquele que com palavras consegue transmitir seus conhecimentos a outras pessoas. Mas o que dizer da pessoa que com poucas palavras é capaz de te ensinar tudo aquilo que é necessário para sua vida?

Ao homem mais importante da minha vida, meu exemplo de força e coragem, meu querido e amado pai **Marcos Camilo Tireli**. Ao senhor que lutou tanto para cuidar de mim. Que sempre me fez sentir tanta admiração, amor e segurança, mas deixou tanto medo quando partiu.

Hoje sei que está comigo. E te **DEDICO** esta tese e todas outras vitórias da minha vida, já que foi para tentar te deixar orgulhoso que eu batalhei por todas elas.

Ao senhor meu pai que com toda sua humildade e simplicidade, era conhecedor do maior segredo do mundo: a felicidade.

*“Mas se Deus quis, então que assim seja,
Tenha sempre a certeza que trago em meu coração
Toda vez que a vida me desanima,
Sinto uma força aí de cima, e sei que é você meu pai
Segurando minhas mãos.
“Choro de tanta saudade. Te amo tanto e você sabe a falta que você faz pra
mim. Canto, pois te sinto aqui comigo
Descanse em paz, meu herói, meu pai querido”
Marcos Camilo Tireli*

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Lavras, que me deu tantas oportunidades. E onde eu passei anos tão bons de minha vida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela chance de executar este doutorado.

Ao meu orientador Dr. Mário César Guerreiro, que me deu inúmeras oportunidades desde que me acolheu em seu grupo de pesquisa, ainda na graduação. Por ter me proporcionado a oportunidade de realizar o mestrado e doutorado. Por conseguir me aturar, e ter paciência! Meu eterno muito obrigada!

A minha Co-Orientadora Dr. Iara, que além de tantas idéias e incentivos, sempre foi um excelente exemplo de profissionalismo, competência e inteligência. Obrigada por toda ajuda nesta tese e em outros trabalhos. Também pela amizade, conselhos pessoais e profissionais!

Ao CNPQ pela bolsa concedida,

Aos membros da banca avaliadora Dra Eliane, Dra Cinthia, Dr Jonas, Dr Walclee e Dra Maria Lúcia por aceitarem o convite para avaliação desta tese e por todas as contribuições.

À minha Mãe, dedico e agradeço por tudo. Por ter sempre o melhor conselho, e a melhor direção à decisão correta. Por todo amor, pelo carinho, por tudo!

Ao meu irmão querido Lucas dedico e agradeço, pela presença e apoio.

Ao meu amigo e esposo Eudes dedico esta tese e minha vida. Agradeço por me trazer tanta felicidade e apoio. Com você sei que estou no lugar certo, seja lá onde for. Te amo, e sou eternamente grata por sua presença, paciência, conselhos, apoio, motivação e amor!

A minha afilhada Isabella, que só por existir já é mais uma razão de ser feliz.

A amiga Cris, por tantas ajudas, por emprestar os ouvidos com tanta paciência!

A minha amiga Rapha Baracho “Bara”, que sempre me apoiou e compreendeu, que sempre me deu conselhos bons e ruins (rs), que tanto amo e sinto falta!

A amiga Carolzinha Cambraia, por tanta paciência!! Acima de tudo, por toda confiança que depositou em mim, amizade, compreensão (demais!!) e pelos ótimos momentos de alegria divididos na casa.

Aos colegas do laboratório: Joalis, Júlio (Uni), Aline Marques, Aline Gomes, Anelise, Eliane, André Labegalini, Lidiane e Laís que sempre me ajudaram tanto.

A nossa secretária Shirley, que aqui agradeço como uma amiga, por toda ajuda.

Aos amigos da cantina do Saulo (Saulo, Angélica, Dudu, Elivelton e Gege), por todos os momentos de alegria compartilhados, por toda amizade e sorrisos!

Aos colegas da UNIFEI, ao prof. Demétrio e prof.^a Márcia por todo apoio, que foi de grande importância para a finalização desta tese.

Meu muito obrigado a todos! Cada um de vocês desempenhou um papel essencial que me conduziu à conclusão deste doutorado.

*“Cada sonho que você deixa para trás,
é um pedaço do seu futuro que deixa de existir”*

Steve Jobs

RESUMO

As argilas são utilizadas pela humanidade desde séculos passados, para fabricação de objetos cerâmicos e aplicação na medicina popular. Por sua alta versatilidade, a argila atualmente se tornou indispensável à vida moderna, participando efetivamente em diversos processos químicos industriais. Levando em conta a importância da argila nos tempos modernos, esta tese de doutorado teve foco no desenvolvimento de novos materiais que pudessem ser aplicados para a remoção de contaminantes orgânicos tendo como ponto de partida a argila. No Capítulo 1 uma nova rota foi desenvolvida para que o material final tivesse propriedades magnéticas e fotorredutivas combinadas. Este material foi testado quanto sua capacidade para adsorção e oxidação do corante azul de metileno em processos tipo-Fenton e foto-Fenton, mostrando maior atividade quando o último foi empregado. A degradação do corante ocorreu com sucesso em curtos intervalos de tempo. A formação de compostos intermediários com menor massa molecular foi verificada por espectrometria de massas com ionização por *electrospray*. No Capítulo 2 uma argila pilarizada com alumínio foi empregada como suporte para uma fase ativa, anteriormente preparada, formada por um óxido misto de ferro e molibdênio (Fe/Mo), em diferentes porcentagens (2,5; 5,0 e 10,0) massa/massa. Os três catalisadores foram testados quanto sua capacidade para oxidação da molécula modelo dibenzotiofeno (DBT). A grande capacidade para oxidação do DBT pelos catalisadores foi atribuída à ação combinada dos metais Fe e Mo com a mistura oxidante $H_2O_2/HCOOH$, responsáveis pela formação de grupos peroxo altamente reativos. Além disso, o material com maior porcentagem de ferro foi o responsável pelos melhores resultados de oxidação, o que foi justificado pela capacidade de atração e orientação S-contaminante pelo ferro conduzindo o DBT a superfície ativa do catalisador. O Capítulo 3 aborda um tema que vem ganhando muito espaço na comunidade acadêmica: os processos de Adsorção Reativa para dessulfurização. O primeiro ponto abordado foi o efeito da atmosfera presente no tratamento térmico na obtenção de duas argilas modificadas. O que se observou foi o papel primordial desta para o sucesso da expansão das camadas devido à formação dos pilares de óxidos. Os dois materiais resultantes apresentaram diferenças texturais, como área superficial e distribuição de tamanho de poros, além da quantidade e distribuição de centros ácidos. Os dois materiais foram avaliados quanto sua capacidade para adsorção do DBT. A análise feita durante a cinética de adsorção apresentou um produto oxidado, sugerindo que alguma transformação química aconteceu na superfície das argilas concomitante ao processo de adsorção, estas características indicam a ocorrência da Adsorção Reativa.

Palavras-Chave: Argilas. Oxidação. Fenton. Dessulfurização. Adsorção.

ABSTRACT

Clays are used by humanity since centuries past, for manufacturing ceramic objects and application in folk medicine. Because of its high versatility, clays now have become indispensable to modern life, participating effectively in industrial chemical processes. Bearing in mind the importance of clay in modern times, this thesis has its focus on the development of new materials that could be applied for the removal of organic contaminants having as starting point the clay. In Chapter 1 a new route was developed, for the final material had magnetic properties and photocatalytic properties combined. This material was tested for its ability to adsorption and oxidation of methylene blue dye in Fenton-like and photo-Fenton processes and showed higher activity when the latter was employed. The degradation of the dye was successful in short time intervals. The formation of intermediates of lower molecular weight was observed in the analysis of mass spectrometry. In Chapter 2, a Al-pillared clay was employed as a support for a mixed oxide containing iron and molybdenum (Fe / Mo) in different percentages (2.5, 5.0 and 10.0). The three catalysts were tested for their ability to oxidize the dibenzothiophene (DBT) model molecule. The large capacity for oxidation of DBT by catalysts was attributed to the combined metals Fe and Mo with the oxidant mixture $H_2O_2/HCOOH$, responsible for the formation of highly reactive peroxy group. Furthermore, the material with the highest percentage of iron was responsible for the better results of oxidation, which was justified by the attraction and orientation of S-contaminant on the surface of the catalyst, which was carried by the iron. The Chapter 3 covers a topic that has gained much space in the academic community: Reactive Adsorption processes for desulfurization. This part was first tested the effect of this during the process of pillaring atmosphere. What we saw was that the atmosphere is essential to the successful expansion of the layers by the formation of oxide pillars element. The two resulting materials showed textural differences such as surface area and pore size distribution, besides the presence and distribution of acid sites. The two materials were evaluated for their ability to adsorption of DBT. In the course of time of contact with the materials, the analysis showed an oxidized product, suggesting that some chemical transformation occurred on the surface of the concomitant adsorption clays, these features indicate the Reactive Adsorption.

Keywords: Clay. Oxidation. Fenton. Desulfurization. Adsorption.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE.....	11
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 As Argilas	14
2.1.2 Estrutura das argilas.....	15
2.2.2 Montmorilonitas.....	18
2.3 Modificações químicas em argilas.....	21
2.3.1 O processo de pilarização	21
2.4 Argilas aplicadas a processos catalíticos	23
2.5 Processos Oxidativos Avançados	25
2.5.1 O processo Fenton	26
2.5.2 Sistemas tipo-Fenton para transformação de corantes	29
2.6 O problema dos contaminantes sulfurados e nitrogenados no petróleo.....	31
2.7 Remoção de contaminantes do petróleo por processos adsortivos	33
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36
SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	45
ARTIGO 1 Fenton-like processes and adsorption using iron oxide pillared clay with magnetic properties for organic compound mitigation#.....	45
APÊNDICE ARTIGO 1.....	75
ARTIGO 2 Iron/Molybdenum mixed oxide supported in Al-pillared clay as heterogeneous catalyst for oxidative desulfurization#	76
ARTIGO 3 Adsorção reativa de dibenzotiofeno (dbt) sobre argilas modificadas com alumínio#	109
CONSIDERAÇÕES FINAIS	136

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, o setor industrial de todo o mundo busca realizar processos com foco nas necessidades do futuro. Isso significa minimizar os impactos negativos de seu setor produtivo, trabalhando a favor da comunidade e do meio ambiente. Além disso, as autoridades governamentais, por meio de seus órgãos controladores e regulamentadores restringem cada vez mais a disposição de rejeitos industriais no meio ambiente. Dessa forma, substituir um processo antigo por outro que gere uma menor quantidade de subprodutos e resíduos, ou minimizar a quantidade destes que serão dispostos no ambiente, se torna fundamental.

Para suprir esta crescente demanda, a comunidade acadêmica e o setor industrial são impulsionados ao desenvolvimento de materiais inovadores, de baixo custo e fácil aplicação, que possam ser empregados em sistemas de transformação desses rejeitos em produtos de interesse ou moléculas menos tóxicas, que não sejam prejudiciais ao homem e ao meio ambiente.

Na busca por novos materiais que sejam úteis nestes tratamentos, o interesse da comunidade científica pelas argilas cresceu ao longo dos anos, ao se descobrir que este material largamente disponível em todos os tipos de solo, pode ter suas propriedades estruturais facilmente alteradas, maximizando o potencial para transformação de moléculas problema. É possível encontrar na literatura acadêmica, uma gama de processos físicos e químicos que agregam a este material um valor imensurável para reações de oxidação, redução e adsorção de diferentes classes de contaminantes.

Um dos processos de grande destaque é a pilarização, que foi relatada pela primeira vez no ano de 1955 (Barrer e MacLeod, 1955). Este processo que na época foi considerado bastante inovador, só voltou a chamar atenção da

comunidade científica por volta de 1970, quando a crise petrolífera impulsionou a busca por novos materiais que pudessem substituir as zeólitas em sistemas de refinamento do petróleo.

A partir desse marco, as argilas pilarizadas conhecidas pela sigla PILC (**P**illared **I**nter**L**ayered **C**lays), alcançaram um considerável interesse para sua aplicação em outros tipos de reações catalíticas. Também apresentam incontestável importância em processos de adsorção. Esse tipo de modificação exibe características marcantes como o aumento de porosidade, área superficial específica, estabilidade térmica e atividade catalítica. Esta última característica se deve ao afastamento e sustentação das camadas típicas destes materiais por pilares de óxidos metálicos que são criados durante o processo de pilarização.

De acordo com as motivações e desafios apresentados acima, esta tese de doutorado teve seu foco no desenvolvimento e caracterização de novos materiais que pudessem ser aplicados para a transformação de moléculas problema tendo a argila como matéria prima. O Capítulo 1 trata de um artigo já publicado, onde uma mudança na rota de síntese foi proposta para obtenção de uma argila com propriedades magnéticas e fotocatalíticas combinadas. Este material foi caracterizado e testado quanto sua capacidade para adsorção e oxidação da molécula modelo do corante, azul de metileno. A eficiência da argila aplicada em processos de adsorção, tipo-Fenton e foto-Fenton foram comparadas. No Capítulo 2, uma argila pilarizada com alumínio serviu como suporte para uma fase ativa de ferro e molibdênio. Os três catalisadores, preparados com diferentes proporções da fase ativa, foram testados frente à oxidação de uma molécula organossulfurada, normalmente encontrada como contaminante em frações do petróleo. Levando em conta a riqueza da superfície das argilas, o Capítulo 3 aborda o processo de Adsorção Reativa. Nesta parte do trabalho dois materiais com diferentes atributos, como presença de sítios ácidos e área superficial específica elevada, foram sintetizados a partir de uma argila. A

influência do tipo de atmosfera presente durante o tratamento térmico, etapa crítica do processo de pilarização, foi avaliada. As argilas foram testadas quanto sua capacidade para adsorção de um S-contaminante presente em combustíveis. Os resultados indicaram que, além da adsorção, houve a formação de um produto oxidado, sugerindo uma provável reação de oxidação da molécula na superfície das argilas, concomitante ao processo de adsorção.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 As Argilas

A argila é conhecida e utilizada pelo ser humano desde tempos antigos, para fabricação de objetos cerâmicos e aplicação na medicina popular. Por sua alta versatilidade, a argila, atualmente se tornou indispensável à vida moderna, participando efetivamente em processos industriais como obtenção de borracha, tintas, plásticos, papel, cosméticos, fármacos entre outros (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

As reservas naturais de argilas pelo mundo são muito abundantes. No Brasil esse cenário não é diferente. Foi estimado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral em 2013 que a reserva total de argilas do tipo esmectitas alcança valores de 36,11 bilhões de toneladas. Além disso, o nosso país também participa de maneira efetiva, em sistemas de extração e exportação desse material em sua forma bruta.

Devido a sua grande abundância e características adequadas para reações catalíticas, alguns cientistas defendem a participação direta deste material na origem da vida. Esta teoria se fundamenta na formação de biomoléculas essenciais à vida, a partir da polimerização catalisada na superfície de minerais argilosos (ZHOU, 2011). Sendo esta hipótese verdadeira ou não, o ponto indiscutível no que se refere às argilas é sua enorme versatilidade, riqueza de superfície e grande habilidade em certas reações catalíticas e adsorção de diversas classes de contaminantes.

Se o conhecimento geral sobre argilas é datado de muitos anos atrás, o estudo científico envolvendo estes materiais é relativamente novo, iniciando em meados de 1930. Nessa época, o desenvolvimento de técnicas mais refinadas como a difratometria de raios X, permitiu um estudo aprofundado da estrutura e

constituição destes materiais, que passaram a receber a denominação de ‘argilominerais’ (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006). De acordo com este conceito, argilas são compostas essencialmente de micropartículas cristalinas de um grupo restrito de minerais, referidos como argilominerais, podendo também conter em sua superfície minerais associados (quartzo, feldspato, mica, entre outros), matéria orgânica e outras impurezas (GRIM, 1968).

2.1.2 Estrutura das argilas

Quimicamente, podemos considerar a argila como um silicato de alumínio hidratado, que também pode conter elementos como, magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio entre outros (LAHAV; SHANI; SHABTAI, 1978; SANTOS, 1989). Possuem alta capacidade para troca de cátions, tornam-se plásticas quando em contato com água, e rígidas quando submetida a elevadas temperaturas (GUGGENHEIM; MARTIN, 1995).

O conhecimento que envolve as argilas em mineralogia leva em conta muito além do que apenas os elementos que as constituem, mas também a forma como estes estão organizados no espaço. Neste contexto, as argilas são caracterizadas como materiais lamelares e a estrutura tridimensional delas é formada pela união de lâminas tetraédricas e lâminas octaédricas ligadas entre si. Cada lâmina tetraédrica é formada pela união de tetraedros individuais, de silício e oxigênio (Figura 1a), que compartilham entre si, três oxigênios coplanares, formando um anel hexagonal (Figura 1c). As lâminas octaédricas são formadas pela união lateral de octaedros, resultantes da ligação química entre átomos de alumínio e oxigênio (Figura 1b), estes octaedros compartilham entre si suas arestas (Figura 1d).

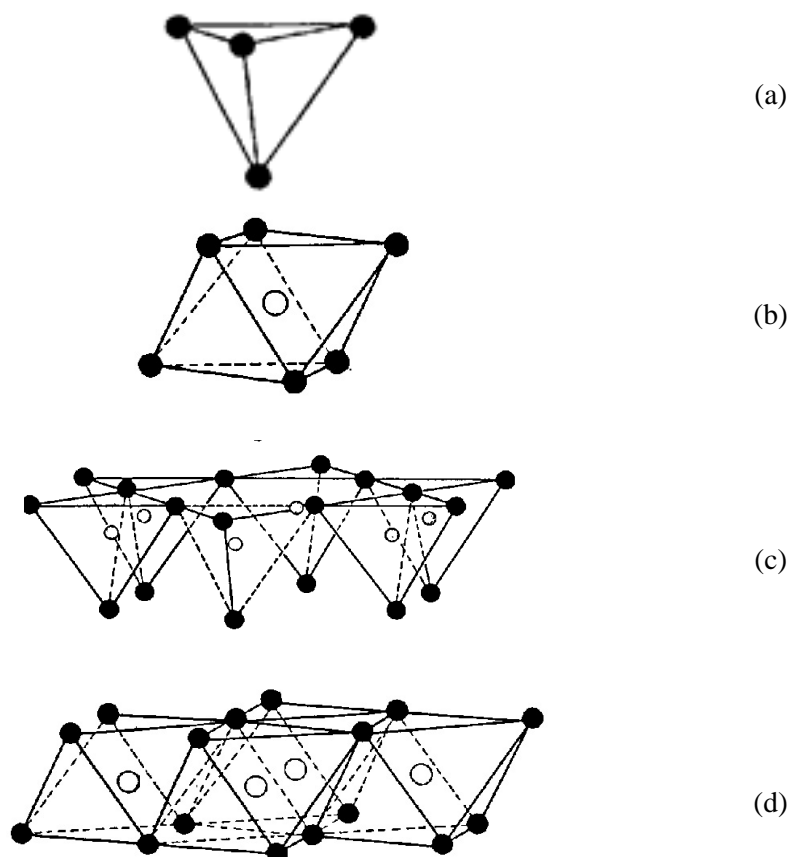


Figura 1. (a) Tetraedros formados por silício e oxigênio, (b) Octaedros formados por alumínio e oxigênio. Lâminas tetraédricas (c) e lâminas octaédricas (d). Adaptado de Aguiar e Novaes, 2002.

A estrutura cristalina das argilas em geral é formada então pelo empilhamento de lâminas tetraédricas (T) e octaédricas (O), que se encaixam para formar as camadas (compostas por duas ou mais lâminas) de diferentes maneiras, dando origem aos diversos tipos de estruturas dos aluminossilicatos.

Os arranjos mais comuns são os do tipo TO (Figura 2a) e TOT (Figura 2b) (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006; GRIM, 1968; SANTOS, 1989). A nomenclatura TO e TOT identifica qual o arranjo obtido pelas lâminas de tetraedros e octaedros, que entram na constituição da cela unitária da estrutura

cristalina do argilomineral. Assim, o empilhamento de uma lâmina tetraédrica e uma lâmina octaédrica, forma uma camada do tipo 'TO', e o empilhamento de uma lâmina octaédrica entre duas lâminas tetraédricas dá origem à estrutura 'TOT' (CHATTERJEE et al, 1999; GRIM, 1968; LAGALY; BENEKE, 1991; SANTOS, 1989). A distância apresentada entre o início de uma camada, TO ou TOT, e o início da outra camada mais próxima, é chamada espaço basal, representado por d_{001} e é um importante parâmetro no cenário do estudo mineralógico de materiais argilosos.

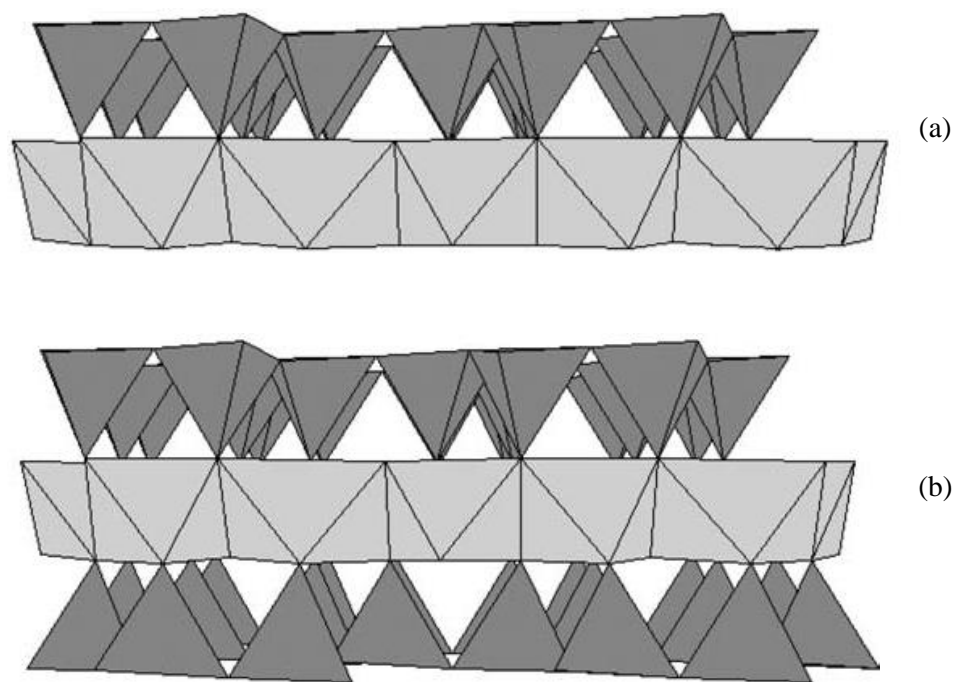


Figura 2. Representação esquemática da estrutura espacial de dois dos argilominerais mais comuns: (a) arranjo espacial do tipo TO ou 1:1 e (b) tipo TOT ou 2:1. Adaptado de Brigatti et al. 2006.

O arranjo espacial dos argilominerais é formado pela combinação de inúmeras camadas TO ou TOT, numa estrutura denominada lamelar (ALBERS et al, 2002; DRITS; BESSON; MULLER, 1996). Entre as camadas estão normalmente presentes cátions de compensação (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), que são atraídos ao interior da camada pela presença de cargas negativas. Estas cargas são criadas pela substituição isomórfica de um Si^{4+} por um Al^{3+} em sítios tetraédricos, ou de um Al^{3+} por um Mg^{2+} em sítios octaédricos (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006; BRINDLEY; SEMPELS, 1977).

As argilas são comumente hidrofílicas, o que faz com que moléculas de água sejam atraídas ao interior de sua estrutura juntamente com os cátions. Estes cátions hidratados estão fracamente ligados à estrutura, uma vez que compensam cargas não balanceadas da estrutura que sofreu substituição isomórfica. Dessa maneira, a troca destes cátions pode ser realizada facilmente, conferindo as argilas grande capacidade de troca iônica (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006; SCHOONHEYDT, 1991). Esta capacidade de troca catiônica é um parâmetro de extrema importância no estudo das argilas, sendo característico de cada material e do solo onde este foi formado, normalmente é expresso em termos de mEq ou mmol por gramas (mEq/g ou mmol/g).

2.2.2 Montmorilonitas

Como dito no subitem 2.2, existem algumas possibilidades para organização das lâminas tetraédricas e octaédricas para formação de um argilomineral, além de uma gama de cátions e minerais associados que podem estar presentes em sua estrutura, isso resulta em diferentes tipos de aluminossilicatos que são encontrados na natureza. Os aluminossilicatos são agrupados principalmente de acordo com seu arranjo tridimensional (TO, TOT),

sendo os grupos das esmectitas, vermiculitas, caulinitas e micas os mais conhecidos e estudados.

As esmectitas são argilominerais do tipo 'TOT', que por apresentarem carga total negativa entre suas camadas, atraem para seu interior cátions positivos como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , estes cátions comumente são hidratados. A distância interlamelar neste grupo, pode variar de 0,6 a 2,0 nm (nanômetros) de acordo com a natureza do cátion trocável e/ou moléculas presentes na região interlamelar (BRINDLEY; SEMPELS, 1977; GRIM, 1968).

Cada cela unitária de uma esmectita comum é formada por 20 oxigênios e 4 grupos hidroxila, que formam 8 sítios tetraédricos e 6 octaédricos. Quando 2/3 dos sítios octaédricos são ocupados por cátions o mineral é classificado como dioctaédrico. Quando todos os sítios octaédricos são ocupados por cátions a argila é classificada como trioctaédrica. As esmectitas mais comuns em solos são as dioctaedrais, ou seja, aquelas com ocupação catiônica em dois terços dos sítios octaedrais, e as principais representantes deste grupo são a montmorilonita e a beidelita (GRIM, 1968). As espécies trioctaedrais são mais raras, tendo como principal representante a saponita (PINNAVAIA, 1983).

A montmorilonita é a argila mais importante dentre as esmectitas (Figura 3), apresenta fórmula ideal $\text{M}^{n+}_{x/n}(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.y\text{H}_2\text{O}$ com o predomínio de substituição isomórfica de átomos de Al^{3+} por Mg^{2+} nos sítios octaedrais (PINNAVAIA, 1983).

As partículas que formam as montmorilonitas se apresentam em forma de placas finas irregulares, com tamanho médio variando entre 0,1 e 2,0 μm (micrometros). A união entre essas microplacas é feita, por meio de forças polares relativamente fracas, do tipo Van der Waals. Entre estas placas é que estão presentes os cátions trocáveis e as moléculas de água (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2007).

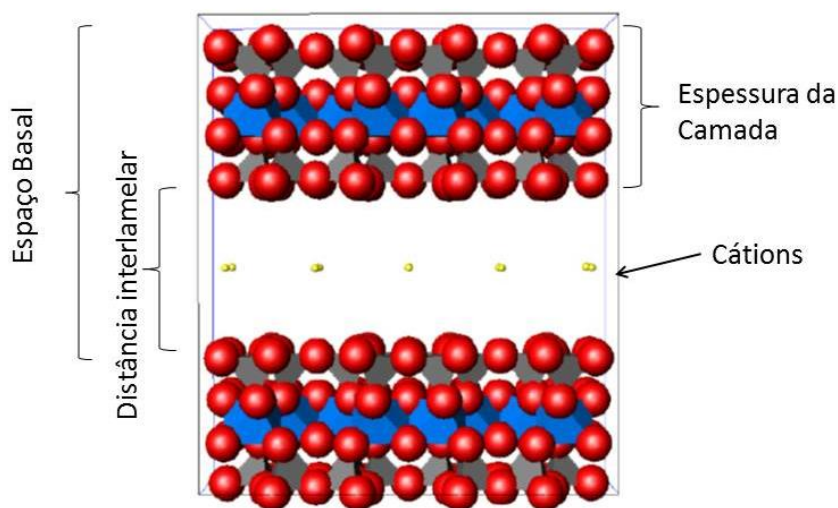


Figura 3. Representação da estrutura tridimensional de uma montmorilonita. Identificação do espaço basal (d_{001}), distância interlamelar e cátions trocáveis.

O valor de espaço basal d_{001} (Figura 3) é característico de cada tipo de argila, variando de acordo com os cátions e número de moléculas de água presentes no interior de suas camadas. As montmorilonitas exibem valores de espaço basal variando entre 9 e 10 Å quando secas, se entram em contato com água ou seu vapor ocorre o processo denominado inchamento (*swelling*) do material, promovendo a expansão do espaço entre as camadas e consequente aumento do espaço basal para valores entre 12 e 20 Å (CHRISTIDIS; BLUM; EBERL, 2006).

O valor para Capacidade de Troca Catiônica de uma montmorilonita típica é em torno de 1 a 2 mmol por grama de material, sendo um dos maiores entre as esmectitas (AGUIAR; NOVAES, 2002). Levando em conta a alta capacidade de troca catiônica e possibilidade de expansão das camadas, a montmorilonita se torna uma das mais adequadas argilas para processos de modificação química.

2.3 Modificações químicas em argilas

As argilas são empregadas de forma natural, em diversos processos físicos, químicos e industriais. Segundo o Sumário Mineral, divulgado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (2013) os principais usos da argila em sua forma natural são: pelotização de minérios de ferro, perfuração de poços de petróleo, clarificantes, indústria química e farmacêutica. Porém, nestes casos a atividade do material fica restrita a processos que ocorram na superfície da argila, já que moléculas maiores dificilmente conseguem adentrar suas camadas. Outro aspecto que se deve considerar é a alta hidrofiliabilidade do interior da estrutura da argila, que restringe a aproximação de moléculas apolares (STEFANIS; TOMLINSON, 2006).

Sendo assim, surgiram ao longo dos anos, diversos métodos para que se modifique uma argila mantendo suas características naturais, como riqueza de superfície e estabilidade térmica, e acrescentando pontos positivos como aumento de porosidade, maior acessibilidade ao seu rico interior e aumento de atividade catalítica pela inserção de metais com capacidade para reações redoxes.

Alguns dos principais métodos físicos e químicos descritos na literatura científica são: ativação ácida, organofilização, liofilização, recobrimento com compostos orgânicos e inorgânicos, intercalação, pilarização, entre outros (BERGAYA; AOUAD; MANDALIA; 2006; GIL et al, 2011; PINNAVAIA, 1983). Cada um desses métodos irá proporcionar diferentes características finais, dessa forma, decidir qual é o melhor método de modificação a se empregar irá sempre depender de qual será a aplicação final desejada para a argila.

2.3.1 O processo de pilarização

O conceito de pilarizar um sólido lamelar para formação de derivados porosos foi demonstrado pela primeira vez em 1955 por Barrer e McLeod. Eles substituíram o Na^+ presente entre as camadas de uma montmorilonita por um íon quaternário de amônio $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$. Essa inserção resultou em um novo material com maior porosidade em consequência à expansão das camadas típicas destes materiais, e baixa estabilidade térmica devido à presença do íon de amônio.

Em 1973, a crise do petróleo fez com que a indústria buscasse por processos alternativos e de menor custo para o refino deste insumo. O craqueamento catalítico em fase líquida passou a ser de grande interesse para as refinarias, por apresentar excelentes resultados. Mas para isso era necessário o desenvolvimento de novos catalisadores, que pudessem atender essa demanda. Estes materiais deveriam apresentar como principais características grande estabilidade térmica, porosidade e acidez de Lewis e Bronsted.

Na tentativa de encontrar o material ideal que atendesse todas as necessidades exigidas para as reações de craqueamento do petróleo, os pesquisadores da época voltaram sua atenção para o material com galerias expandidas desenvolvido por Barrer e MaCleod. No intuito de se obter maior estabilidade térmica do que aquela obtida com os íons de amônio, diversos autores propuseram a intercalação de espécies oligoméricas de alumínio entre as camadas de minerais argilosos (BRINDLEY; SEMPELS, 1977; LAHAV; SHANI; SHABTAI, 1978), conseguindo dessa forma materiais com maior acidez, porosidade e estabilidade térmica em temperaturas de até 500°C .

O processo de pilarização envolve a troca dos cátions de compensação da estrutura da argila, por espécies oligoméricas do metal que se deseja inserir na estrutura e, após o tratamento térmico, estes oligômeros se transformam em estruturas rígidas dos respectivos óxidos metálicos. O processo está demonstrado na Figura 4.

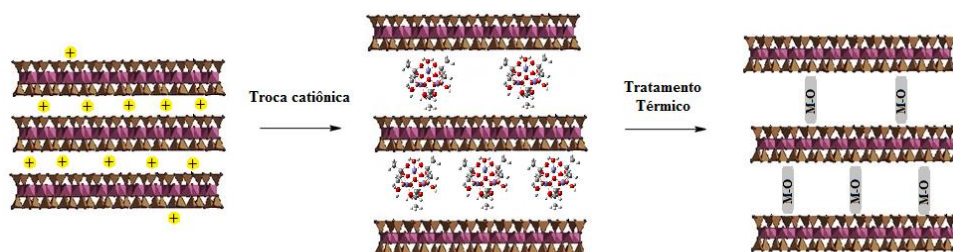


Figura 4. Esquema simplificado do processo de pilarização, empregando uma argila do tipo ‘TOT’.

Quando intercalada com o oligômero, a argila apresenta um aumento significativo do espaçamento interlamelar. Depois do tratamento térmico, quando as espécies intercalantes são transformadas em óxidos este espaço sofre uma ligeira redução, porém são criadas estruturas rígidas que conferem a argila uma nova configuração, apresentando uma maior porosidade permanente, principalmente micro e mesoporos (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006; GIL et al, 2011; ROMERO et al, 2006).

2.4 Argilas aplicadas a processos catalíticos

As argilas pilarizadas alcançaram grande sucesso como catalisadoras em processos de craqueamento do petróleo na década de 70. Aliado a grande disponibilidade e riqueza de seu interior e superfície, estudos envolvendo a obtenção e aplicação de novos catalisadores a partir de argilas aumentaram exponencialmente até os dias de hoje.

E não foram somente as argilas pilarizadas com alumínio que se revelaram como excelentes catalisadoras, de lá pra cá diversos metais foram empregados como pilares sustentando novos materiais para uso como catalisadores heterogêneos sendo os mais citados: ferro (BANKOVIĆ et al, 2012; CATRINESCU et al, 2012; DE LÉON; SERGIO; BUSSI, 2013), titânio

(SHAREL et al, 2014; YANG et al, 2013), zircônio (BOXIONG et al, 2014; MNASRI; FRINI-SRASRA, 2013), além de pilares formados pela mistura de dois metais (DE LÉON et al, 2014; GHNIMI; SRASRA 2014; LI; LI; SUZUKI, 2013).

A catálise heterogênea se destaca como o mais relevante dos processos técnicos industriais. Estes procedimentos que necessariamente envolvem um catalisador sólido para formação mais rápida, eficiente e seletiva do produto desejado, são de extrema importância econômica, principalmente na indústria automotiva e petrolífera, e chegam a movimentar valores na ordem de 100 bilhões de dólares por ano (FREUND et al, 2014).

Existem diversos procedimentos industriais que no final geram um grande número de subprodutos que se tornam um inconveniente, por serem tóxicos, ou não poderem ser descartados no meio ambiente sem tratamento prévio. Nesse sentido a catálise aparece como uma aliada atuando na transformação desses rejeitos em produtos de interesse econômico, ou em substâncias mais amigáveis que não afetarão o meio ambiente de forma negativa.

Estudos recentes demonstram que o emprego de argilas pilarizadas como catalisadores heterogêneos apresentam resultados muito satisfatórios, sendo empregadas com sucesso no tratamento de diversas classes de moléculas problema como: corantes orgânicos (HADJLTAIEF et al, 2013; SHAREL et al, 2014; XU; WU; GU, 2014), fungicidas (JALIL et al, 2014), compostos fenólicos (PERALTA et al, 2014; PLATON et al, 2013; SASAI; WATANABE; YAMADA, 2014), organoclorados (MOLINA et al, 2014; ZHOU et al, 2014). Também tem exibido excelentes rendimentos e seletividade em reações de importância industrial como condensação (TAJBAKSH et al, 2014), dehidrogenação (DE LÉON et al, 2014), conversão do glicerol (CELDEIRA et al, 2014), dessulfurização (GAO et al, 2012), entre outras.

No campo da catálise homogênea e heterogênea uma classe de tratamentos baseada na geração de radicais oxidantes é largamente empregada como ferramentas auxiliares. Estas reações denominadas processos oxidativos avançados (POA), são consideradas promissoras e tem demonstrado notáveis resultados na conversão de moléculas recalcitrantes. As argilas vêm sendo muito exploradas quanto sua aplicabilidade em diversos tipos de POA. Estes processos serão descritos com mais detalhes nos subitens que seguem:

2.5 Processos Oxidativos Avançados

Tradicionalmente os métodos mais comuns empregados no tratamento de águas residuais são formados pela combinação de métodos físico-químicos (ozonólise, floculação) e biológicos (microorganismos) (BOKARE; CHOI, 2014; HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010). Estes processos são eficientes para resíduos domésticos e municipais, mas considerando a grande quantidade de descarga de efluentes industriais contendo moléculas com elevada toxidez, difícil degradação e alta persistência no meio ambiente, eles se tornam insípidos para purificar a água a níveis legalmente aceitáveis (BOKARE; CHOI, 2014).

Os processos oxidativos avançados (POA) surgem neste âmbito como um tratamento eficiente, pois podem ser conduzidos a pressão e temperatura ambiente. Geram radicais altamente oxidantes que atuam na decomposição completa de diversas classes de contaminantes podendo converter estas a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (BOKARE; CHOI, 2014; HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010; YANG; ZHOU; CICEK, 2014).

A grande eficiência dos POA na degradação de compostos recalcitrantes, está fundamentada principalmente na geração do radical $\cdot\text{OH}$, que

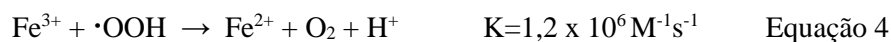
possui elevado potencial de oxidação ($\cdot\text{OH} / \text{H}_2\text{O} = +2,8 \text{ eV}$), constante de velocidade ($10^8\text{-}10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) e baixa seletividade.

Ao longo dos anos foram citados diversos tipos de processos oxidativos avançados, o que os torna diferentes é principalmente a maneira como o radical hidroxila é gerado, por exemplo, pela combinação de UV/H₂O₂, UV/ozônio, UV/Ozônio/H₂O₂, UV/Fe²⁺, Ozônio/H₂O₂, Ozônio/Fe²⁺, Ozônio/TiO₂, entre outras (BOKARE; CHOI, 2014; YANG; ZHOU; CICEK, 2014). Além disso, os POA podem ser empregados sozinhos ou em combinação com processos biológicos, para aumentar a capacidade de operação concretização dos objetivos finais do tratamento (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Dentre todos os POA descritos, os processos Fenton e tipo-Fenton são extremamente citados e estudados no meio científico. Eles se fundamentam na geração de radical hidroxila a partir da decomposição de H₂O₂ com sais de ferro.

2.5.1 O processo Fenton

O processo Fenton clássico se resume na geração de radicais $\cdot\text{OH}$ por íons Fe²⁺. Esta reação foi descrita pela primeira vez em 1894, por J.H. Fenton, que estudando a oxidação do ácido tartárico com peróxido de hidrogênio, observou que esta era muito mais rápida quando realizada na presença de íons ferrosos (FENTON, 1894). O mecanismo desta reação é bastante complexo, mas pode ser resumido em algumas reações, onde inicialmente ocorre a reação entre H₂O₂ e Fe²⁺ em solução ácida (Equação 1) gerando o radical $\cdot\text{OH}$. Em seguida o Fe²⁺ é regenerado (Equação 2 e 4) (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010), e o processo segue com geração de mais radicais $\cdot\text{OH}$ (Equação 3, 4 e 5) (GARRIDO-RAMIREZ; THENG; MORA, 2010).



Mas o processo Fenton clássico apesar de muito eficiente, apresenta uma série de desvantagens, por exemplo, o sistema requer baixos valores de pH (~3) para que o ferro (Fe^{2+}) permaneça em solução (GARRIDO-RAMIREZ; THENG; MORA, 2010), com isso grandes quantidades de ácidos devem ser constantemente adicionadas ao meio reacional para manutenção do pH (VALDÉS-SOLÍS et al, 2007). Devido a esses fatores é impraticável a aplicação do sistema Fenton na remediação *in situ*, já que os produtos não podem ser descartados no ambiente, por apresentarem baixos valores de pH ou ao final grandes quantidades de hidróxido férrico (chamado de ‘lodo’).

Na tentativa de aproveitar a alta eficiência do processo Fenton e eliminar os problemas incorporados a ele, surgiram diversas alternativas, sendo o emprego de catalisadores heterogêneos uma das mais promissoras, pois estes podem ser utilizados em diversas faixas de pH (BOKARI; CHOI, 2014), não proporcionam a formação do lodo ao final da reação, e o catalisador pode ser recuperado e reutilizado por diversas vezes caso não haja lixiviação da fase ativa (GARRIDO-RAMIREZ; THENG; MORA, 2010). Esses sistemas que utilizam sólidos recebem a denominação de processos tipo-Fenton ou Fenton heterogêneo.

Também são encontrados na literatura aplicações de processos tipo-Fenton que utilizam além do ferro, outros metais como, alumínio (ZHANG et al, 2013; WU et al, 2013), cromo (BOKARE; CHOI, 2011), cobre (FINK; DROR; BERKOWITZ, 2012; IBOUKHOULEF; AMRANE; KADI, 2013), cobalto (KUO et al, 2012), entre outros que podem estar suportados em matrizes inertes, dispersos como nanopartículas ou até mesmo na forma de óxidos. Mas o ferro ainda é o mais empregado por apresentar grandes vantagens como: *i*) abundância, é o quarto elemento mais encontrado na superfície da terra, *ii*) compatibilidade ambiental e baixa toxicidade, *iii*) baixo custo e *iv*) alta reatividade nas duas valências Fe^{2+} e Fe^{3+} (BOKARE; CHOI, 2014).

Levando em conta a grande diferença na constante de velocidade para reação entre Fe^{2+}/H_2O_2 e Fe^{3+}/H_2O_2 (Equação 1 e 2), é de se esperar que os íons férricos não apresentem nenhuma atividade em processos tipo-Fenton. Mas apesar disso, na literatura se encontram diversos estudos onde íons Fe^{3+} são ativos (DE LÉON; SERGIO; BUSSI, 2013; LING et al, 2014; Capítulo 1 desta tese). Porém é importante ressaltar que nestes casos, a atividade fica condicionada a redução dos íons férricos (Fe^{3+}) ao estado bivalente (Fe^{2+}), que é mais rápido e eficiente para formação de radicais $\cdot OH$ (NAVALON; ALVARO; GARCIA, 2010).

Para acelerar a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e melhorar a eficiência da oxidação das substâncias recalcitrantes, várias modificações no sistema tipo-Fenton são propostas, e a irradiação de luz tem apresentado excelentes resultados (DE LÉON; SERGIO; BUSSI, 2013; HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010; NIDHEESH; GANDHIMATHI; RAMESH, 2013). Sua maior eficiência é atribuída a fotólise da molécula contendo o íon férrico $Fe(OH)^{2+}$ (Equação 6 e 7) concomitante a reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 (Equação 1), o que resulta num montante ainda maior de radicais $\cdot OH$. Além disso, a regeneração dos cátions ferrosos, visto na equação 7, é acelerada

(GARRIDO-RAMIREZ; THENG; MORA, 2010; HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010).



Visto o grande número de trabalhos publicados, que envolvem sistemas Fenton e tipo-Fenton, fica evidenciada a enorme relevância da chamada ‘Química Fenton’ no que concerne a processos industriais, catálise, e transformação de rejeitos. Importância esta que impulsionou no passado, e ainda move a comunidade científica em direção ao aprimoramento e aplicação destes sistemas em favor do desenvolvimento de diversas áreas.

2.5.2 Sistemas tipo-Fenton para transformação de corantes

As moléculas de corantes geralmente são de difícil degradação química e biológica, o que as tornam um problema ambiental, uma vez que não podem ser despejadas diretamente no meio ambiente. Dessa maneira, se tornam alvo preferencial para aplicação e teste de eficiência de sistemas Fenton e tipo-Fenton.

As indústrias de produção têxtil geram altos níveis de poluição, porque seus efluentes contêm uma alta carga destes corantes, que podem ser fotoestáveis, mutagênicos, tóxicos e/ou carcinogênicos (BANKOVIC et al, 2012; GUIMARÃES; MANIEIRO; ARAÚJO, 2012). Estes rejeitos não podem ser despejados em águas naturais porque, mesmo pequenas quantidades, podem reduzir a penetração de luz solar e diminuir a quantidade de oxigênio dissolvido o que acaba por danificar processos aeróbios.

Levando em conta este problema, a comunidade científica emprega com sucesso diversos tipos de metais e suportes, como óxidos metálicos, lama vermelha, argilas, carvão ativado, zeólitas, nanopartículas, polímeros, e uma enorme gama de materiais aplicados a processos Fenton homogêneo e heterogêneo, foto-Fenton, Fenton em combinação com ozônio, entre outros, para tratamento de efluentes contendo corantes (BALACHANDRAN et al, 2014; DE LUNA et al, 2014; NEZAMZADEH-EJHIEH; ZABIHI-MOBARAKEH, 2014; SHIRZAD-SIBONI et al, 2014; WANG et al, 2014) Na literatura se encontra uma grande quantidade de artigos científicos, revisões e até mesmo revistas inteiras, cujo foco é o tratamento desses efluentes.

Neste contexto, um mecanismo de redução de íons férricos, especificamente na presença de corantes e materiais lamelares (argilas), foi relatado na literatura. Devido à presença de cargas negativas no interior e superfície destes materiais, ocorre a atração e adsorção das moléculas de corante, que posteriormente excitadas por irradiação, passam por um mecanismo *via* transferência intermolecular de elétrons, que as conduzem a um estado excitado (Equação 8 e 9) (BOKARE; CHOI, 2014; CHENG et al, 2008; LIU et al, 2014). O corante excitado por sua vez, é capaz de reduzir o Fe (III) a Fe (II).



2.6 O problema dos contaminantes sulfurados e nitrogenados no petróleo

Os combustíveis fósseis, provenientes de frações do petróleo, possuem em sua composição algumas substâncias orgânicas que podem conter enxofre e nitrogênio em sua estrutura molecular. Tais moléculas são consideradas como contaminantes e podem se tornar um grande problema no que tange a saúde humana e impactos ambientais.

Estes contaminantes presentes em frações do petróleo se tornam inconvenientes, já que são considerados como precursores de gases poluentes como SO_x e NO_x , além de causarem corrosão em motores e encanamentos, aumento em problemas cardiorrespiratórios e ambientais como a chuva ácida e o ‘*smog*’ fotoquímico (BU et al, 2011).

Com isso, os órgãos regulamentadores de todos os países restringem cada vez mais a presença de moléculas sulfuradas e nitrogenadas em óleos combustíveis. No Brasil, conforme a resolução técnica número 50 (BRASIL, 2013), da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o teor máximo permitido é de 10 mg de enxofre por kg de óleo diesel, ou 10 ppm, o que ficou popularmente conhecido ‘diesel S10’. Para a gasolina valores maiores ainda são aceitos, sendo o máximo permitido de enxofre de 50 ppm (50 mg de S por kg) do combustível.

As reservas de petróleo existentes no nosso país contém um grande número de moléculas com nitrogênio e enxofre, o que nos conduz a importação de combustíveis, que possuam menor porcentagem destes contaminantes e atendam o limite máximo permitido para emissões veiculares.

No ano de 2014, segundo a agência Petrobras a demanda por gasolina e diesel no Brasil foi de respectivamente 556 e 1129 mil barris por dia, sendo que os valores de produção dos mesmos ficaram muito abaixo dos requeridos. Com isso, grandes gastos com importação de combustível foram e ainda serão

necessários. A agência estima que até o ano de 2020 os valores gastos com importação destes combustíveis cheguem à ordem de 22,9 bilhões de dólares para o diesel e 7,53 bilhões com a gasolina (PETROBRAS, 2014), o que representa um enorme estrago na balança comercial do país.

Considerando a grande demanda por combustíveis e os enormes gastos, o Brasil defende uma política de diminuição na importação de petróleo, dessa maneira a expansão do parque nacional de refino é prevista até o ano de 2020, com implantação de novas refinarias (unidades de hidrotreatamento, reforma catalítica e coque), expansão e construção de novas centrais petroquímicas, tudo isso com vistas à produção com qualidade, e foco nas restrições ambientais (diesel e gasolina com menor teor de enxofre) (ANP, 2013).

O processo tradicional e mais aplicado para remoção de compostos contendo enxofre é conhecido como HDS (Hidrodessulfurização). Ele ocorre em condições extremas de temperatura (320 a 400°C) e pressão (3 a 7 MPa), e necessita da presença de catalisadores a base de cobalto, níquel e molibdênio Co-Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ (RASHIDI et al, 2013). É muito eficiente para remoção de diversas moléculas sulfuradas como os tióis, sulfetos e dissulfetos. Porém, dependendo do caráter refratário de alguns compostos sulfurados como os tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos, este sistema passa a exigir severas condições operacionais para remoção do enxofre a níveis permitidos (GAO et al, 2013; SEREDYCH; BANDOSZ, 2011).

A dessulfurização oxidativa ou oxidessulfurização (ODS) é um tratamento alternativo. Recebe muita atenção por conseguir fornecer resultados próximos aqueles requeridos pela legislação vigente. Neste processo os componentes refratários são oxidados a seus correspondentes polares (sulfonas ou sulfóxidos), que posteriormente são removidos do combustível facilmente por extração com solvente polar. Neste sistema foram empregados diferentes catalisadores como metais suportados em carvão ativado, nanopartículas,

líquidos iônicos, argilas pilarizadas, e outros (GU et al, 2014; LORENÇON et al, 2014).

2.7 Remoção de contaminantes do petróleo por processos adsorptivos

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa em que uma substância na forma de gás ou solução, denominada adsorvato, pode se fixar na superfície de um sólido chamado adsorvente. Podemos separar este processo em dois tipos: adsorção física (interações fracas do tipo Van der Waals) e adsorção química (maior interação, envolve compartilhamento de elétrons) (ATKINS; DE PAULA, 2008). É um processo muito empregado para separação de alguns contaminantes por acontecer de forma espontânea, não exigindo nenhuma condição extrema, além de reaproveitar diversos rejeitos como adsorventes (KYZAS; KOSTOGLU, 2014). Mas em alguns casos a adsorção se torna insípida, já que apenas transfere de fase a substância problema.

Dessa forma, técnicas que combinem transformações químicas e separações físicas em um único passo, se tornam uma grande atração no meio científico, e vem ganhando cada vez mais atenção, sendo esta classe de separações citadas entre a comunidade científica como ‘Separação Reativa’(SHARMA; VYAS; SINGH, 2013). Dentre estes processos destaca-se a ‘Adsorção Reativa’ (ANIA; PELAYO; BANDOSZ, 2011; GAO et al, 2013; SEREDYCH; BANDOSZ, 2011) que combina vantagens de uma reação química, com a possibilidade de adsorção dos produtos finais; ou mesmo adsorção preliminar dos reagentes, para que a transformação química ocorra. Este processo se torna muito viável, uma vez que acontece em um único passo e no mesmo reator, o que demanda menor investimento, considerando uma escala industrial.

Dentro desse contexto, a comunidade científica tem empregado a adsorção reativa no tratamento e remoção de diversas classes de contaminantes

(ANIA et al, 2011; JIANG et al, 2003;), mas a principal aplicação deste processo é para transformação e retirada de compostos sulfurados de frações do petróleo (GAO et al, 2013; SEREDYCH; BANDOSZ, 2011; ZHANG et al, 2013).

O processo de dessulfurização por adsorção reativa é conhecido pela sigla RADS (Reactive Adsorption for Desulfurization) (ZHANG et al, 2013). Este se fundamenta no processo de adsorção, porém com modificações que incluem principalmente o emprego de adsorventes contendo metais para captura do enxofre. Neste sistema são estabelecidas fortes interações adsorvente/adsorvato, estas ligações já foram bastante estudadas e são descritas na literatura como ‘complexações π ’ (STANILAU; MARAFI; RANA, 2010). Nesse sentido, esta técnica apresentou excelentes resultados utilizando diferentes tipos de materiais como adsorvato, por exemplo, zeólitas, óxidos de metais e carvão ativado (AL-GHOUTI; AL-DEGS; KHALILI, 2010; ARCIBAR-OROZCO; RANGEL-MENDEZ; BANDOSZ, 2013; MUSTAFA, et al, 2010; STANILAU; MARAFI; RANA, 2010).

O conhecido e largamente empregado processo S-Zorb, é fundamentado em sistemas de adsorção reativa para dessulfurização (RADS). Neste processo, já utilizado em escala industrial o catalisador é formado por óxido de zinco (15 a 60%), níquel e/ou cobalto (~1%) suportados em uma matriz de sílica (20 a 60%) e alumina (5 a 15%) (ZHANG et al, 2013). A multinacional do petróleo Conoco-Phillips, faz uso do processo S-Zorb, desde 2001, para redução dos teores de enxofre em gasolina (CONOCO-PHILLIPS, 2014). A China Petrochemical Technology, opera em 13 unidades com este processo para remoção de enxofre (China Petrochemical Technology LTDA, 2014).

Levando em conta a urgente necessidade para que se faça a remoção de compostos contendo enxofre de frações do petróleo fica evidente a importância de se desenvolver novos métodos, catalisadores e adsorventes. Estes devem ser inovadores e com possibilidade para complementar as técnicas atuais

empregadas em processos de dessulfurização, ou até mesmo num pensamento mais otimista, substituí-las. Na tentativa de enriquecer o conhecimento científico que envolve processos para remoção de enxofre proveniente de frações do petróleo, os capítulos 2 e 3 desta tese foram voltados para sistemas de dessulfurização oxidativa. Nestes casos foram utilizadas argilas quimicamente modificadas como catalisadores/adsorventes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL, E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Consultado em: 28/09/2014.

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, v.25, n.6b, p.1145-1154, nov/dez. 2002.

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-X. **Cerâmica**, São Paulo, v.48, n.305, p. 34-37, jan/mar. 2002.

AL-GHOUTI, M.A.; AL-DEGS, Y.S.; KHALILI, F.I. Minimisation of organosulphur compounds by activated carbon from commercial diesel fuel: Mechanistic study. **Chemical Engineering Journal**, Laussane, v.162, n.2, p. 669-676, aug. 2010.

ANIA, C.O.; PELAYO, J.G.; BANDOSZ, T.J. Reactive adsorption of penicillin on activated carbons. **Adsorption**, New York, v. 17, n. 3, p.421-429, jun.2011.

ARCIBAR-OROZCO, J.A.; RANGEL-MENDEZ, J.R.; BANDOSZ, T.J. Desulfurization of model diesel fuel on activated carbon modified with iron oxyhydroxide nanoparticles: Effect of tert-butylbenzene and naphthalene concentrations. **Energy and Fuels**, Washington, v.27, n.9, p. 5380-5387, aug. 2013.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 5 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008, 427p.

BALACHANDRAN, K. et al. TiO₂ nanoparticles versus TiO₂-SiO₂ nanocomposites: A comparative study of photo catalysis on acid red 88. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Kidlington, v.128, n.1, p.468-474, jul. 2014.

BANKOVIĆ, P. et al. Al, Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.58, n. 1, p.73-78, apr. 2012.

BARRER, R. M.; MACLEOD, D. M. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites.

Transformation Faraday Society, New York, v.51, n.2, p.1290-1300, may. 1955.

BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, 1st ed., Amsterdam: Elsevier, 2006. 678p.

BERGAYA, F.; AOUAD, A.; MANDALIA, T. Pillared clays and clay minerals. *In*: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, 1st ed., Amsterdam: Elsevier, 2006. 678p.

BOKARE, A.D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.275, n. 1, p.121-135, jun. 2014.

BOKARI, A.D.; CHOI, W. Advanced oxidation process based on Cr(III)/Cr(VI) redox cycle. **Environmental Science Technology**, Easton, v.45, n.21, p.9332- 9338, oct. 2011.

BOXIONG, S. et al. Low temperature NH₃-SCR over Zr and Ce pillared clay based catalysts. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v.119, n.1, p.121-129, mar. 2014.

BRASIL. Resolução nº50 de 18 de dezembro de 2013. Diário Oficial Da República Federativa Do Brasil, Poder executivo, Brasília, DF, 24 de dezembro de 2013. Seção 1, p. 104.

BRIGATTI, M.F.; GALAN, E.; THENG, B.K.G. Structures and mineralogy of clay minerals. *In*: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, 1st ed., Amsterdam: Elsevier, 2006. 678p.

BRINDLEY, G. W.; SEMPELS, R. E. Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites. **Clay Minerals**, Amsterdam, v. 12, n.1, p. 229-237, sep. 1977.

BU, J. et al. Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemical Engineering Journal**, Laussane, v. 166, n.1, p. 207-217, jan. 2011.

CATRINESCU, C. et al. Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.58, n.1, p.96-101. 2012.

CELDEIRA, P.A. et al. Sulfonated niobia and pillared clay as catalysts in etherification reaction of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.478, n.1, p.98-106. 2014.

CHATTERJEE, A. et al. A DFT study on clay–cation–water interaction in montmorillonite and beidellite. **Computational Materials Science**, New York, v. 14, n. 1-4, p. 119-124, feb. 1999.

CHENG, M.M. et al. Catalytic activity of iron species in layered clays for photodegradation of organic dyes under visible irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 77, n. 3-4, p. 355-363, jan. 2008.

CHINA PETROCHEMICAL TECHNOLOGY LTDA. Disponível em: <http://www.szorb.com/>. Consultado em 01/10/2014.

CHRISTIDIS, G. E.; BLUM, A. E.; EBERL, D.D. Influence of layer charge and charge distribution of smectites on the flow behavior and swelling of bentonites. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.34, n. 1-4, p.125-138, oct. 2006.

CONOCO-PHILLIPS COMPANY. Disponível em: <http://www.conocophillips.com/Pages/default.aspx>. Consultado em 01/10/2014.

DE LÉON, M.A. et al. High catalytic activity at low temperature in oxidative dehydrogenation of propane with Cr-Al pillared clay. **Chemical Engineering Journal**, Laussane, v.241, p.336-343, apr. 2014

DE LÉON, M.A.; SERGIO, M.; BUSSI, J. Iron-pillared clays as catalysts for dye removal by the heterogeneous photo-Fenton technique. **Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis**, Dordrecht, v.110, n. 1, p.101-117, oct. 2013.

DE LUNA, L.A.V.; et al. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.276, p.332-338, jul. 2014.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=64>. Acesso em 18/10/2014.

DRITS, V.A.; BESSON, G.; MULLER, F. X-ray diffraction study of structural transformations of aluminous 2:1 layer silicates during dehydroxylation. **Journal de Physique**, Paris, v. 06, p. 91-102, nov. 1996.

FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of Chemical Society**, London, v.65, p.899-910, aug. 1984.

FINK, L.; DROR, I.; BERKOWITZ, B. Enrofloxacin oxidative degradation facilitated by metal oxides nanoparticles. **Chemosphere**, Oxford, v.86, n.2, p.144-149, jan. 2012.

FREUND, H.J. et al. A fresh look at an old nano-technology: catalysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v.16, n.18, p.8148-8167, may. 2014.

GAO, J. et al. Acylation desulfurization of oil *via* reactive adsorption. **AIChE Journal**, New York, v. 59, n. 8, p. 2966-2976, mar. 2013.

GAO, X. et al. Facile synthesis route to NiO-SiO₂ intercalated clay with ordered porous structure: Intragallery interfacially controlled functionalization using nickel-ammonia complex for deep desulfurization. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 148, n. 1, p. 25-33, jan. 2012.

GARRIDO-RAMIREZ, E.G.; THENG, B.K.; MORA, M.L. Clay and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-Like reactions: a review. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 47, n. 3/4, p. 182-192, feb. 2010.

GIL, A. et al. A review on characterization of pillared clays by specific techniques. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.53, p.97-105. 2011

GHNIMI, M.S.; SRASRA, F.N. Promoting effect of cerium on the characteristic and catalytic activity of Al, Zr, and Al-Zr pillared clay. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 88-89, p. 214-220, jan. 2014.

GRIM, R.E. **Clay mineralogy**. 2st ed., New York: McGraw-Hill Book Co, 1968. 329 p.

GU, Q. et al. Preparation of highly dispersed tungsten species within mesoporous silica by ionic liquid and their enhanced catalytic activity for oxidative desulfurization. **Fuel**, New York, v.117 part A, p. 667-73, jan. 2014.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R.T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clays and Clay Minerals**, New York, v.43, p. 255-256, apr. 1995.

GUIMARÃES, J.R.; MANIEIRO, M.G.; ARAÚJO, R.N. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 110, p. 33-39, nov. 2012.

HADJLTAIEF, H.B. et al. Influence of Operational Parameters in the Heterogeneous Photo-Fenton Discoloration of Wastewaters in the Presence of an Iron-Pillared Clay. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 54, n.47, p.16656-16665, nov. 2013.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M.A.; MADEIRA, L.M. Heterogeneous photo-Fenton oxidations with pillared clay-based catalyst for wastewater treatment: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 98, n.1-2, p. 10-26, jul. 2010.

IBOUKHOULEF, H.; AMRANE, A.; KADI, H. Microwave enhanced Fenton-Like system, Cu(II)/H₂O₂, for olive mill wastewater treatment. **Environmental technology**, London, v. 34, n.5-8, p. 853-860, mar-apr. 2013.

JALIL, M.E.R. et al. Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.87, p.245-253, jan. 2014.

JIANG, C. et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with dioxygen and reverse micellar peroxotitanium under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 106, n. 1-3, p.343-349, aug. 2011.

KUO, C.Y. et al. Effects of oxidant concentrations and temperature on decolorizations of azo dye: comparisons of UV/Fenton and UV/Fenton-like systems. **Water Science Technology**, Oxford, v.65, n.11, p. 1970-1974, nov. 2012.

KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. **Materials**, Switzerland v.7, n. 1, p.333-364, dec. 2014.

LAGALY, G., BENEKE, K. Intercalation and exchange reactions of clay minerals and nonclay layer compounds. **Colloid and Polymer Science**, Darmstadt, v. 269, n. 12, p.1198-1211, dec. 1991.

LAHAV, N.; SHANI, U.; SHABTAI, J. Cross-linked smectites: synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 26, n.2, p.107-115, may. 1978.

LI, D.; LI, C.; SUZUKI, K. Catalytic oxidation of VOCs over Al- and Fe-pillared montmorillonite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.77-78, p.56-60, jun. 2013.

LING, Y. et al. Magnetically separable core-shell structural γ -Fe₂O₃@Cu/Al-MCM-41 nanocomposite and its performance in heterogeneous Fenton catalysis. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v.264, p.195-202, **jan.** 2014.

LIU, R. et al. Iron species in layered clay: Efficient electron shuttles for simultaneous conversion of dyes and Cr(VI). **Chemosphere**, Oxford, v.95, p.643-646, jan. 2014.

LORENÇON, E. et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes. **Fuel**, New York, v.132, p.53-61, sep. 2014

MNASRI, S.; FRINI-SRASRA, N. Synthesis, characterization and catalytic evaluation of zirconia-pillared bentonite for 1,3-dioxalane synthesis. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, Heidelberg, v.49, n.4, p.336-347, jul. 2013.

MOLINA, C.B. et al. Aqueous-phase hydrodechlorination of chlorophenols with pillared clays-supported Pt, Pd and Rh catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v.148-149, p.330-338, apr. 2014.

MUSTAFA, F. et al. Characteristics of organosulphur compounds adsorption onto Jordanian zeolitic tuff from diesel fuel. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.182, n.1-3, p.97-107, aug. 2010.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v.99, n.1-2, p.1-26, aug. 2010.

NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; ZABIHI-MOBARAKEH, H. Heterogeneous photodecolorization of mixture of methylene blue and bromophenol blue using CuO-nano-clinoptilolite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v.20, n. 4, p.1421-1431, jul. 2014.

NIDHEESH, P.V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S.T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, New York, v.20, n.4, p.2099-2132. 2013

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review. **Science Total Environmental**, Washington, v.409, p.4141-4166. 2011.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 42, n. 1-2, p.8-24, dec. 2007.

PERALTA, Y.M. et al. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of phenolic compounds in coffee wastewater using Al-Fe-pillared clay extrudates. **Desalination and Water Treatment**, Amsterdam, (*in press*). DOI: 10.1080/19443994.2014.920279. 2014.

PETROBRAS. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-abreu-e-lima.htm>. Consultado em 02/09/2014.

PINNAVAIA, T. J. Intercalated Clay Catalysts. **Science**, Washington, v.220, p.365-371, apr. 1983.

PLATON, N. et al. Catalytic wet oxidation of phenol with hydrogen peroxide over modified clay minerals. **Revista de Chimie**, Philadelphia, v.64, n.12, p.1459-1464. 2014

RASHIDI, F. et al. Ultradeep hydrodesulfurization of diesel fuels using highly efficient nanoalumina supported catalysts: impact of support, phosphorus, and/or boron on the structure and catalytic activity. **Journal of Catalysis**, New York, v.299, p.321-35, mar. 2013.

ROMERO, A. et al. L. Ti-pillared clays: synthesis and general characterization. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 54, n.6, p. 737-747, aug. 2006.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 1st ed., São Paulo: Edgard Blucher, 1989. 225 p.

SASAI, R.; WATANABE, R.; YAMADA, T. Preparation and characterization of titania and organo-pillared clay hybrid photocatalysts capable of oxidizing aqueous bisphenol A under visible light. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.93-94, p.72-77, may. 2014.

SCHOONHEYDT, R. A. Chapter 6: From Two to Three Dimensions, **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam, v.58, p.201-239, nov. 1991.

SEREDYCH, M., BANDOSZ, T.J. Removal of dibenzothiophenes from model diesel fuel on sulfur rich activated carbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v.106, n.1-2, p.133-141, jul. 2011.

SHAREL, K. et al. Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes over TiO₂ P25, and Ti-pillared clays and Ag-doped Ti-pillared clays. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.95, p.205-210, jun. 2014.

SHARMA, M.; VYAS, R.K.; SINGH, K. A review on reactive adsorption for potential environmental applications. **Adsorption**, New York, v.19, n.1, p.161-188, oct. 2013.

SHIRZAD-SIBONI, M. et al. Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v.20, n.4, p.1432-1437, jul. 2014.

STANILAU, A.; MARAFI, A.; RANA, M. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, Amsterdam, v.153, n.1-2, p.1-58, jul. 2010.

STEFANIS, A.D., TOMLINSON, A.A.G. Towards designing pillared clays for catalysis, **Catalysis Today**, Amsterdam, v.114, n. 2-3, p.126-141, may. 2006.

TAJBAKSH, M. et al. Sulfonated nanoClay minerals as a recyclable eco-friendly catalyst for the synthesis of quinoxaline derivatives in green media. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 88-89, p. 178-185, feb. 2014.

VALDÉS-SOLÍS, T.P. et al. Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting route as a highly active Fenton catalyst. **Catalysis Communication**, New York, v.8, p.2037-2042, apr. 2007.

WANG, L. et al. Activated carbon fibers as an excellent partner of Fenton catalyst for dyes decolorization by combination of adsorption and oxidation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v.251, n.1, p.348-354. 2014.

WU, C.C. et al. Oxidative removal of arsenite by Fe(III)- and polyoxometalate (POM)- amended zero-valent aluminum (ZVAL) under toxic conditions. **Water Research**, Oxford, v.47, n.7, p.2583-2591, may. 2013.

XU, C.; WU, H.; GU, F.L. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light irradiation over BiOBr/montmorillonite composites. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.275, p.185-192, jun. 2014.

YANG, S. et al. Synthesis of TiO₂ pillared montmorillonite with ordered interlayer mesoporous structure and high photocatalytic activity by an intragallery templating method. **Materials Research Bulletin**, New York, v.48, n.10, p.3948-3954, oct. 2013.

YANG, W.; ZHOU, H.; CICEK, N. Treatment of organic micropollutants in water and wastewater by UV-based processes: A literature review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v.44, n.13, p.1443-1476, sep. 2014.

ZHANG, H. et al. Oxidative removal of acetaminophen using zero-valent aluminum-acid system: efficacy, influencing factors and reaction mechanism. **Journal of Environmental Science**, New York, v.24, n.2, p.314-319, apr. 2011.

ZHANG, K. et al. Preparation of bifunctional NiPb/ZnO-diatomite-ZSM-5 catalyst and its reactive adsorption desulfurization coupling aromatization performance in FCC gasoline upgrading process. **Fuel**, New York, v.104, p.201-207, feb. 2013.

ZHOU, C.H. An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.53, n. 2, p.87-96, aug. 2011.

ZHOU, S. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al-Fe-, Al-Cu-, and Al-Fe-Cu-pillared clays: Sensitivity, kinetics and mechanism. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.95, p.275-283, jun. 2014.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS**ARTIGO 1****FENTON-LIKE PROCESSES AND ADSORPTION USING IRON OXIDE
PILLARED CLAY WITH MAGNETIC PROPERTIES FOR ORGANIC
COMPOUND MITIGATION[#]**

Aline Auxiliadora Tireli^{a*}, Iara do Rosário Guimarães^a, Júlio César de Souza
Terra^a, Robson Rosa da Silva^b, Mário Cesar Guerreiro^a

^aDepartment of Chemistry, Federal University of Lavras, Lavras-MG 37200-000, Brazil

^bInstitute of Chemistry, São Paulo State University, Araraquara-SP 14801-970, Brazil

Corresponding author: *aatireli@gmail.com, Tel (fax) +00 55 35 38291271

[#]Artigo convidado e aceito para publicação no periódico: *Environmental Science and Pollution Research*. DOI 10.1007/s11356-014-2973-x

Abstract

In this work, a new step was added to the classic route of iron-pillared clay obtention, resulting in a material with both magnetic and oxidative properties. The saturation of the material surface intercalated with trinuclear acetatehydroxo iron (III) nitrate in glacial acetic acid atmosphere before heat treatment promoted magnetic phase formation (FePMAG). The material was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption/desorption isotherms, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). FePMAG showed an increase of 0.57 nm in basal spacing which contributed to the specific surface area increase from 39.1 to 139.2 m²/g. The iron phase identified by XRD and XPS was maghemite, with a little presence of hematite formed by the trinuclear acetate-hydroxo iron (III) nitrate decomposition during heat treatment. In the adsorption tests, FePMAG displayed a good capacity for organic dye methylene blue (MB) removal, reaching 41 % at 150 min. Under photo-Fenton conditions, the material showed an excellent MB oxidation capacity, completely removing the color of the solution within 90 min. Identification of the oxidation products with lower molecular ($m/z=160, 220, \text{ and } 369$) mass was performed by electrospray ionization mass spectroscopy (ESI-MS).

Keywords: pillared clay; organic compound; photo-Fenton; oxidation mechanism

Introduction

Textile production results in high levels of pollution due to the great volume of dyes disposed in effluents. Dyes are a serious problem when dealing with textile waste because they are water-soluble and chemically and photolytically stable (Guimarães et al. 2012). Methods that can contribute to the removal of these molecules in aqueous media are extensively studied, since dyes can be environmentally problematic (Papic et al. 2009), carcinogenic, mutagenic, and toxic (Banković et al. 2012). Effluents containing dyes cannot be disposed in natural waters, since even small amounts of those are able to reduce the solar light penetration and decrease the dissolved oxygen quantity, damaging aerobic processes (Banković et al. 2012; Bergamini et al. 2009).

Advanced oxidation processes (AOP) have been extensively used in the treatment of wastewater from textile industry, seen that dyes degradation and removal is very hard to be carried out (Galeanoa et al. 2010; Guimarães et al. 2012; Homlok et al. 2013; Zhiyong et al. 2013) when conventional treatments are employed. In a process of photocatalytic oxidation, the initial step consists in the adsorption of the substrate on the photo-active support, which is, according Damardji and collaborators (2009), the fundamental photocatalytic degradation mechanism. The second step is the photoreaction between the adsorbed substrate and the support, by formation of *electron-hole* pairs in the conduction and valence bands. Thus, the material offering the best combination of properties such as adsorption and photo-activity will have a higher efficiency for mineralization of pollutants.

In this context, one of the main goals of the academic community has been the finding of new synthetic routes for materials with developed surface area, small particle size and high photo-activity. Among several proposed materials, the Pillared Clay (PILC) has received considerable attention due to the

possibility of using semiconductor pillars for synthesis of materials with combined functionality. The photocatalytic activity of the clay with titanium oxide pillars is much greater than that observed for the pure oxide (Fatimah et al. 2010).

The pillaring process consists in the following three-step synthesis procedure: (i) polymerization of a multivalent cation (polycations), (ii) intercalation of the polycation in the interlayer space of the clay (iii) and controlled heat treatment (Gil et al. 2011). The latter step transforms the polycations into stable oxi-hydroxide phases named *pillars* that contribute to sustain the layered structure of the clays. The pillaring promotes increased basal spacing and surface area, which provides better accessibility of the molecules to the active sites present inside of the clay structure (Bergaya et al. 2006; Gil et al. 2011; Yang et al. 2013).

Magnetic materials became very interesting and economically viable because they allow easier and more convenient processes for isolation of the catalyst and recycling (Ferroudj et al. 2013; Garrido-Ramirez et al. 2010; Zhenyan et al. 2011), and have also been reported for removal of effluent wasted dyes (Ebner et al. 2001; Tuutijärvi et al. 2009; Yu and Yang 2010).

This study, therefore, aims the synthesis of a new material with photocatalytic properties and that may be applied in the degradation of organic dyes. The material was obtained by a simple and inexpensive method, with the addition of a step to the traditional pillaring process. The result was a material with both magnetic and semiconductor properties combined.

Experimental

Catalyst preparation

Montmorillonite clay (San Luís, Argentina) with cation exchange capacity (CEC) of 175mmol/100 g of clay was used in this work. Before use, Na⁺ was inserted into the clay structure (Khalaf et al. 1997) to facilitate the subsequent exchange with the oligomer, with Na⁺ now being the principal exchangeable cation of montmorillonite. The oligomer trinuclear acetatehydroxo iron (III) nitrate was obtained by the method described by Yamanaka et al. (1984). A 0.04 mol dm⁻³ solution of this oligomer was intercalated to montmorillonite suspension under vigorous stirring. The intercalated was separated by centrifugation and washed several times with water for NO₃⁻ and Na⁺ removal.

Preceding the heat treatment, the intercalated material was stored in an acetic acid atmosphere at room temperature (25.0 ±1.0 °C) for 72 h. This step was added to the synthesis in this work, in order to achieve magnetic iron phases during heat treatment. Then, the intercalated material was submitted to controlled heating in atmospheric air from 25 to 500 °C at a heating rate of 10°C/min. The material remained at 500 °C for 1 h. The resulting material was named FePMAG.

Catalyst characterization

FTIR spectra were recorded on a Digilab Excalibur spectrometer with spectral range from 400 to 4000 cm⁻¹. Samples were ground to powder and pressed in KBr pellets. FTIR spectra with a resolution of 4 cm⁻¹ were collected over an average of 32 scans. XRD analyses were performed on a Rigaku (Japan) D/Max 2500 VB2+/PC X-ray powder diffractometer operating with K α radiation of Cu ($\lambda = 0.15406$ nm), a generator voltage of 45 kV and a current of 30 mA in

2θ ranging from 2° to 60° . Nitrogen adsorption/desorption isotherms were obtained with an Autosorb1mp, Quantachrome. The specific surface area was calculated using the BET model. The total pore volume was estimated from the amount of nitrogen adsorbed at $P/P_0 = 0.995$, and the pore size distribution was calculated based on the DFT equation. All samples were degassed overnight at 300°C before each adsorption measurement. Scanning electron microscopy (JEOL Ltd.) was coupled with an energy dispersive X-ray analyzer (INCA 350, Oxford Instruments). XPS measurements were carried out using an AEI ES200B spectrometer with a base pressure smaller than 10^{-9} Torr using MgK α X-ray radiation ($h\nu = 1253.6\text{eV}$). Spectra were recorded to achieve maximum instrument resolution (better than 0.8 eV). Binding energies were calibrated using O 1s from oxide in the samples taken as 529.9 eV.

Methylene blue adsorption and oxidation tests

The organic dye methylene blue (Fig. 1) was employed in both adsorption and oxidation (Fenton and photo-Fenton) tests. Kinetic assays were conducted in defined intervals (15, 30, 60, 90, 120 and 150 minutes) for *i*) adsorption, *ii*) Fenton-like (FePMAG + H_2O_2 and *iii*) photo-Fenton ($\lambda = 254\text{ nm}$ + FePMAG + H_2O_2), all the experiments were carried out in 80 mL of 50 mgL^{-1} MB solutions and 30 mg of FePMAG. Samples were taken from the reaction in the defined intervals, centrifuged and the remaining concentration was determined by UV-Vis spectroscopy (665 nm) (Shimadzu UV1800). Scans were also performed from the ultraviolet to visible (200 to 800 nm) for all reactions times. After reactions, the catalyst was removed of reaction medium by attraction of permanent magnet.

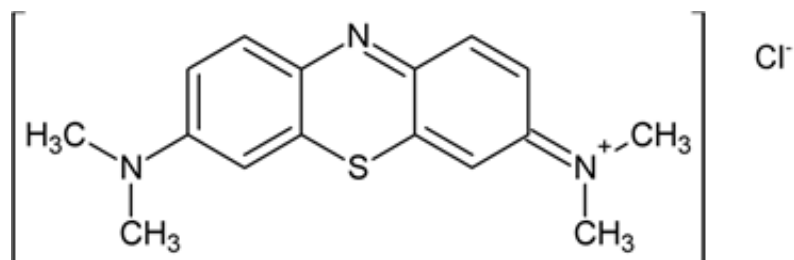


Fig. 1 Representative structure of the organic dye Methylene Blue (MM = 284 g mol⁻¹)

Oxidation studies *via* electrospray ionization (ESI) mass spectroscopy (MS)

The experiments using mass spectrometry with electrospray ionization (ESI-MS) were performed in Agilent 1100 Series LC/MSD trap equipment in positive ion mode to identify the intermediate chemical species of methylene blue oxidation reaction. Spectra were obtained by 50 scans of 0.2s each. The analysis conditions were: heat capillary temperature 350°C, dry gas flow 5 Lmin⁻¹, pressure 15 psi and capillary voltage -3,5 kV.

Results

Characterizations

The saturation of the FePMAG surface with acetic acid was performed in order to obtain, in the end, a material with magnetic properties, which facilitates the isolation and recycling of the catalyst when the reaction is over (Pan et al. 2011). Yu and Yang (2010) developed a similar synthetic route for magnetic clay obtention; these authors exposed the material intercalated with $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to acetic acid steam at 80°C during 2 hours.

Spectra in the infrared region (Fig. 2) showed a strong reduction in the intensity of bands in 3600 and 3400 cm^{-1} relative to OH stretching of the constituent of the octahedral sheet and adsorbed water on clay surface, respectively (Nogueira et al. 2009). The 3400 band reduction after heating treatment is expected due to the release of water molecules. At 1641 cm^{-1} , the band refers to OH vibration of adsorbed H_2O , the one at 1051 cm^{-1} is related to Si-O stretches and, finally, two deformation vibrations at 542 and 460 cm^{-1} refer to Si-O-Al and Al-OH, respectively (Tyagi et al. 2006). The intensity of the latter two bands is higher for FePMAG, which can be attributed to overlapping with two hematite characteristic bands around 550 and 460 cm^{-1} (Cai et al. 2014).

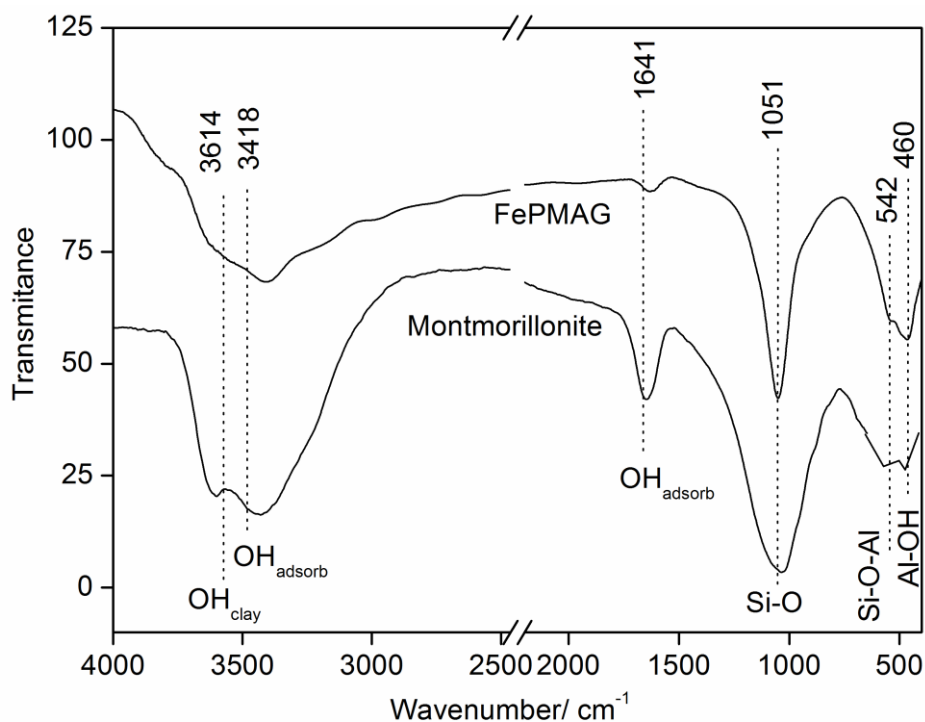


Fig. 2 FTIR spectra of the FePMAG and montmorillonite

The diffraction profiles of both FePMAG and montmorillonite are shown in Fig. 3. For the montmorillonite, a typical pattern was observed, with an intense $2\theta = 6.04$ reflection relative to the basal spacing d_{001} (1.498 nm). The other reflections are corresponding to the montmorillonite's crystalline structure ($2\theta = 19.82^\circ, 26.65^\circ, 27.65^\circ, 32.47^\circ, 34.90^\circ, 50.16^\circ$ e 61.92°) (Alvarez-Puebla et al. 2004; Ayodele et al. 2012).

The modified clay FePMAG showed a diffraction profile with reduction on the reflections related to associated minerals. The great reflection observed in $2\theta = 3.24$ is related to basal spacing d_{001} (2.064 nm), confirming the success of the pillaring process. Other diffractions are related to the presence of hematite ($2\theta = 33.22^\circ, 40.93^\circ, 49.40^\circ$ e 68.36°) and maghemite ($2\theta = 35.75^\circ, 54.08^\circ, 57.49^\circ$ e 62.30°) iron phases, also reported by Afkhami et al. (2010); Jung et al.

(2012) and Yu and Yang (2010), which are formed with degradation of the trinuclear acetate-hydroxo iron (III) during the heat treatment. But, since the XRD patterns of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 are very similar, it is difficult to distinguish the two phases simply from XRD patterns (Tuutijärvi et al. 2009). The formation of a magnetic iron phase is indicated by the material's attraction for a permanent magnet; so photoelectron spectroscopy (XPS) was used in order to distinguish the two different possible phases.

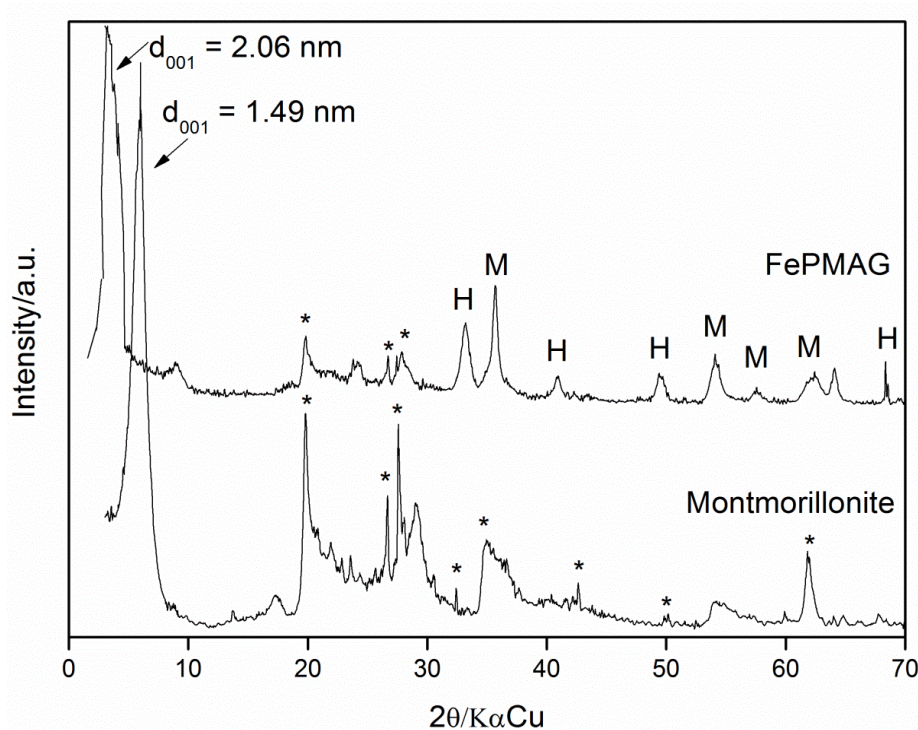


Fig. 3 Diffraction profiles obtained for FePMAG and montmorillonite. (*= Montmorillonite, M = Maghemite e H = Hematite)

The O 1s spectra for both the montmorillonite and FePMAG are shown in Fig. 4 (a and b). In the montmorillonite profile, the single peak fitted in 533.1 eV occurs due to Si-O interaction, which is expected because of the fact that in a 2:1 montmorillonite, the surface is formed by a silicon and oxygen tetrahedrons.

For FePMAG, the signal related to Si-O shifted to 531.6 eV presented a small shoulder due the strong interaction between Si-O (clay structure) and Fe³⁺ (iron oxides) (Coelho et al. 2014), indicating that a portion of the iron inserted into the clay structure is deposited on the surface, interacting with the tetrahedral sheets of the clay, without destructing the original framework.

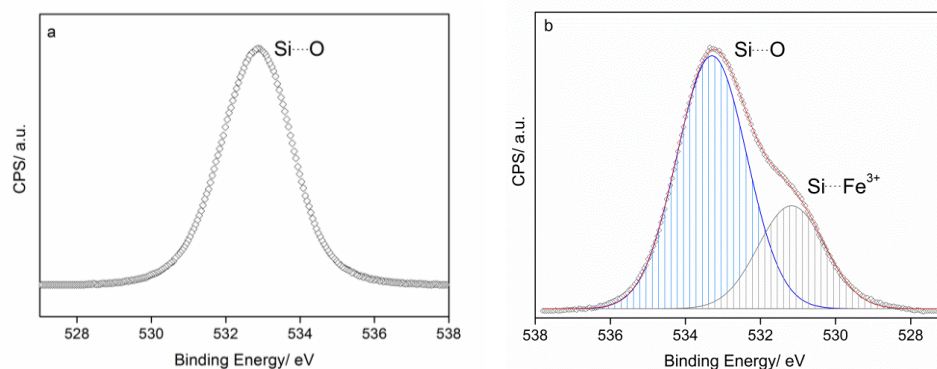


Fig. 4 O 1s XPS spectra of: (a) montmorillonite and (b) FePMAG

As expected, the XPS Fe 2p montmorillonite's spectrum did not show any signal, indicating the absence of iron on the surface of the material (Fig. 5a). The Fe 2p spectrum for FePMAG provides very complex data with the presence of peaks centered around 712 eV and 725 eV corresponding to Fe 2p_{3/2} and Fe 2p_{1/2} regions (Fig. 5c), besides of the presence of satellites around 718 and 731 eV, which characterize the γ -Fe₂O₃ oxide phase (Aronniemi et al. 2004; Coelho et al. 2014; Wang et al. 2013). The peak observed around 712 eV is not entirely uniform, showing a shoulder near 714 eV; this overlapping peak was related mentioned by a previous work and corresponds to the presence of a portion of iron in the α -Fe₂O₃ phase (Aronniemi et al. 2004).

The Fe 3p XPS spectrum is presented in Fig. 5b, a single peak centered in 55 eV is characteristic of maghemite iron oxide, like reported by Liu et al, 2006 and Yamashita and Hayes. 2008.

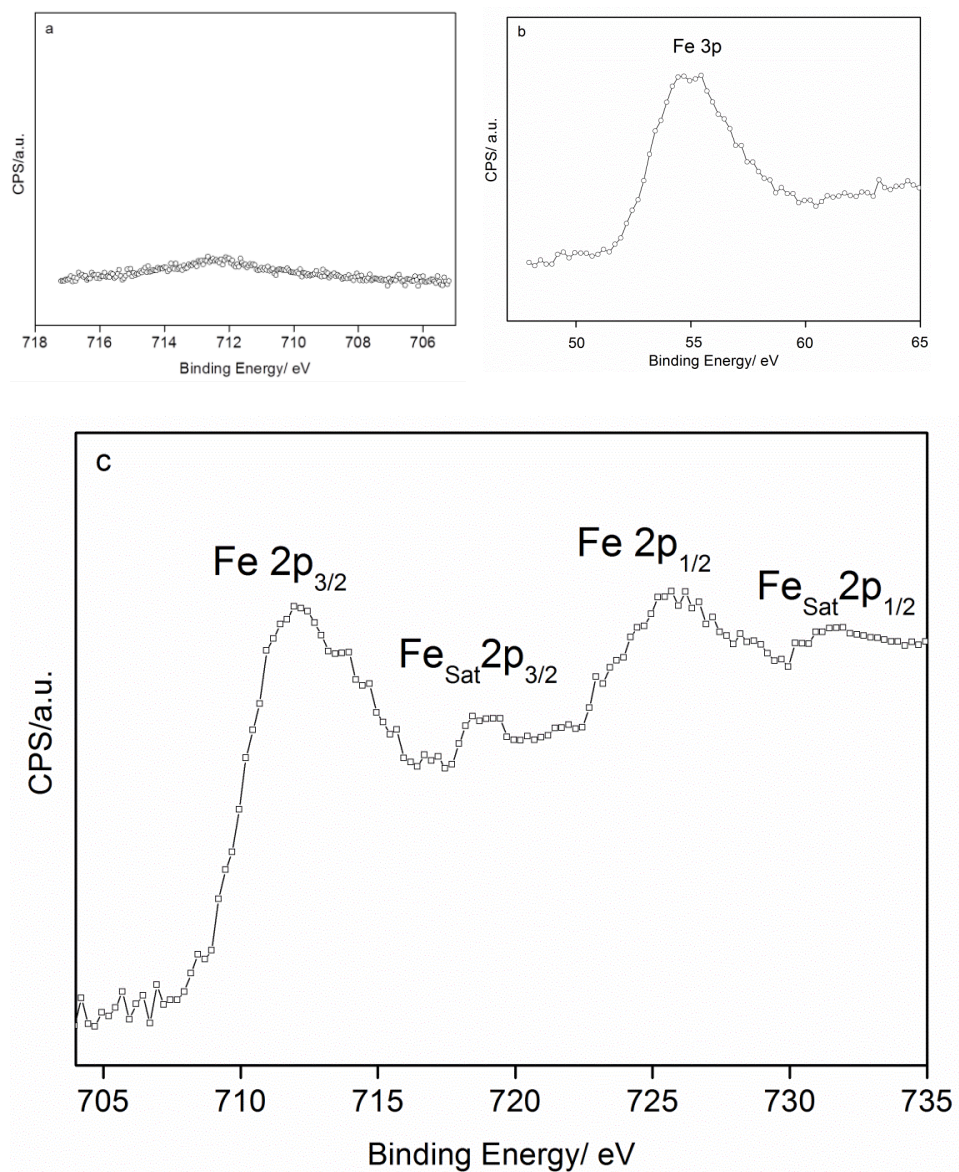


Fig. 5 XPS spectra: (a) Fe 2p montmorillonite, (b) Fe 3p FePMAG and (c) Fe 2p FePMAG

Scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) provides a semi-quantitative elemental analysis of the material surface. For the montmorillonite, (Fig. 6b), Si, Al, O and Na are the

constituents of the clay structure, being Si, Al and O the major elements. Since the structure of the material consists in Si-O tetrahedron and Al-O octahedron, the data profile is consistent with the expected, furthermore after the change mentioned in experimental section, Na is the main exchangeable cation. FePMAG showed a significant decrease in Na amounts, corroborating with the expected in pillaring process, once Na^+ is replaced by trinuclear acetate-hydroxo iron (III).

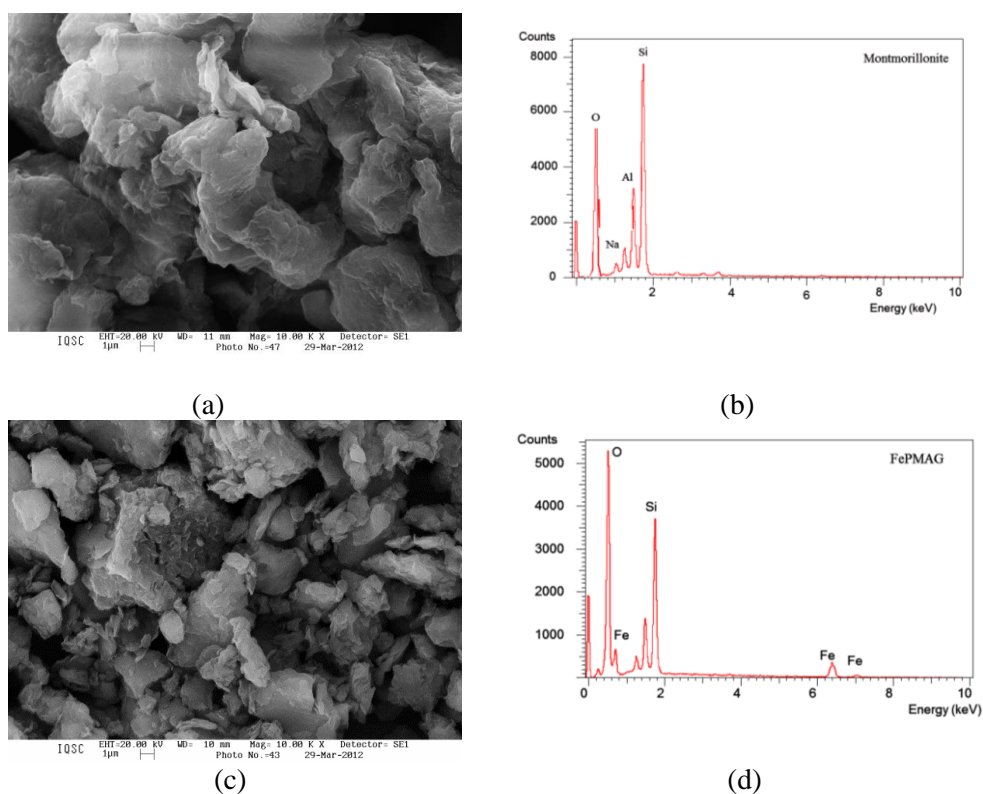


Fig. 6 Scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) patterns for montmorillonite (a and b) and FePMAG (c and d)

EDS analysis indicates an increase in the amount of iron on the surface of the FePMAG. That corroborates with XPS results, indicating that iron not only entered the clay layers, but also a portion of it was deposited out of the

layer. That change in the amount of iron on the surface of the material leads to a substantial increase in the adsorption and/or catalysis activity due to changes in the structure of surface sites available for the reaction to take place (Brillas et al, 2009).

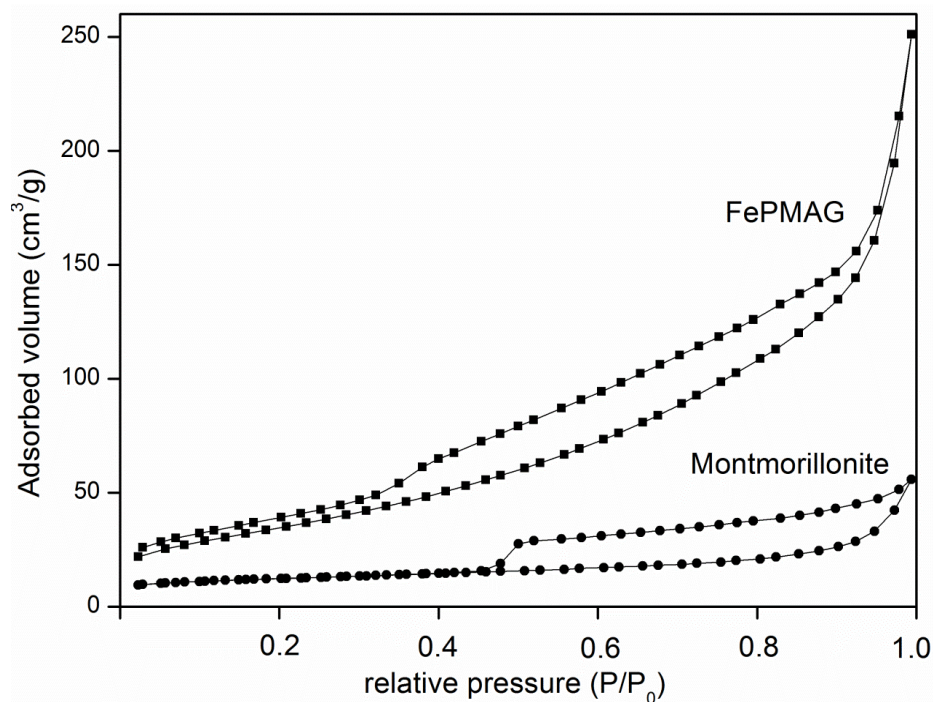


Fig. 7 Nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77K for montmorillonite and FePMAG

The increase in both specific surface area and total pore volume are important factors to confirm the success of the pillaring process (Banković et al. 2012). In this work, the pillaring process was confirmed again by the significant increase of the surface area by a factor of about 3.5, this value is very significant when it comes to iron pillared clays, other authors have reported 36.8 m²/g (Hou et al. 2010) and 108 m²/g (Caudo et al. 2007).

The isotherms (Fig. 7) were categorized as type II and, for all materials, hysteresis loop 3 typical of aggregated powders such as clays (Letaief et al.

2003; Rouquerol et al, 1999). The specific surface area and total pore volume for the FePMAG and the natural clay are shown on Table 1 and it corroborate with the increase in the basal spacing found in XRD analysis.

Table 1. BET area, pore size and volume for the samples

Sample	d₀₀₁	S_{BET} (m²/g)	V_{total} (cm³/g)	Pore size (nm)
FePMAG	2.06	139.2	0.386	1.49
Montmorillonite	1.49	39.1	0.066	3.20

Methylene Blue adsorption and oxidation tests

After the successful pillaring process, with a new material having a higher surface area and iron pillars not only inside the structure, but also dispersed on surface, the clay FePMAG was evaluated on its Methylene Blue (MB) adsorption and oxidation (Fenton-like and photo-Fenton) capacities (Fig. 1).

The results found to Adsorption tests in defined time intervals (15 a 150 minutes) are shown in Fig. 8, the decoloration of the solution was determined by UV-Vis spectrometry.

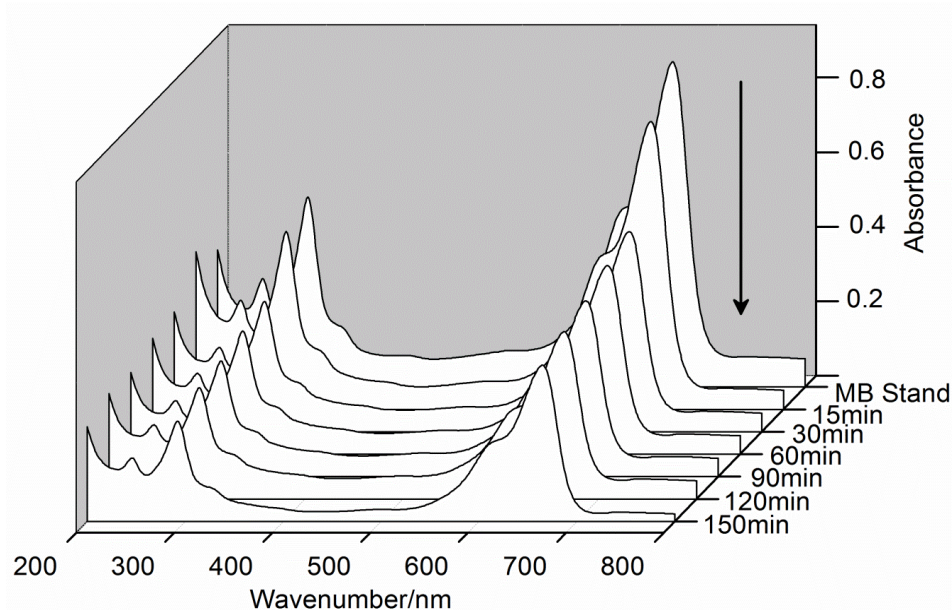


Fig. 8 Kinetic study of adsorption of methylene blue with FePMAG (Conditions: [MB] = 50mg/L; V_{MB} = 80 mL; m_{FePMAG} = 30 mg; $T=25\pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6$)

The adsorption tests indicated a gradual decrease in the MB solution's color. The adsorption rate begins to stabilize itself within about 120 minutes. In 150 minutes, maximum adsorption was obtained, removing about 40% of MB coloration. The clays in natural form or after the modification process are well-known for their huge dye removal capacity (Liu and Zhang, 2007). Banković and collaborators (2012) were able to remove 13% of the dye tartrazine employing an iron pillared clay, after contact for 4 hours. In this work, the dye removal by adsorption process was much higher and a possible explanation may be the strong interaction between Fe^{3+} ions (Lewis acid) present inside and on the surface of the clay, and the electron pairs of the dye structure (Song et al. 2007). In the same conditions, the montmorillonite in natural form, is not able to remove a large amount of dyes, like after the iron insertion (Banković et al 2012). Briefly, the solid surface should be modified to give higher activity, selectivity and longer catalyst lifetime (Soon and Hameed, 2011).

It is believed that most surface interactions on the clay's surface involve charge transfer reactions. The surface can acquire charge by acid–base (primary mechanism), charge transfer (ligand–donor, sorption), or ion exchange reactions (Gupta and Bhattacharyya. 2012). Therefore, it is easy to understand how the presence of Fe^{3+} in the clay structure increases its dye adsorption capacity.

In the Fenton-like process (catalyst + H_2O_2), FePMAG showed a slight increase in activity for MB decoloration of about 6% in comparison to the adsorption process (Fig. 9).

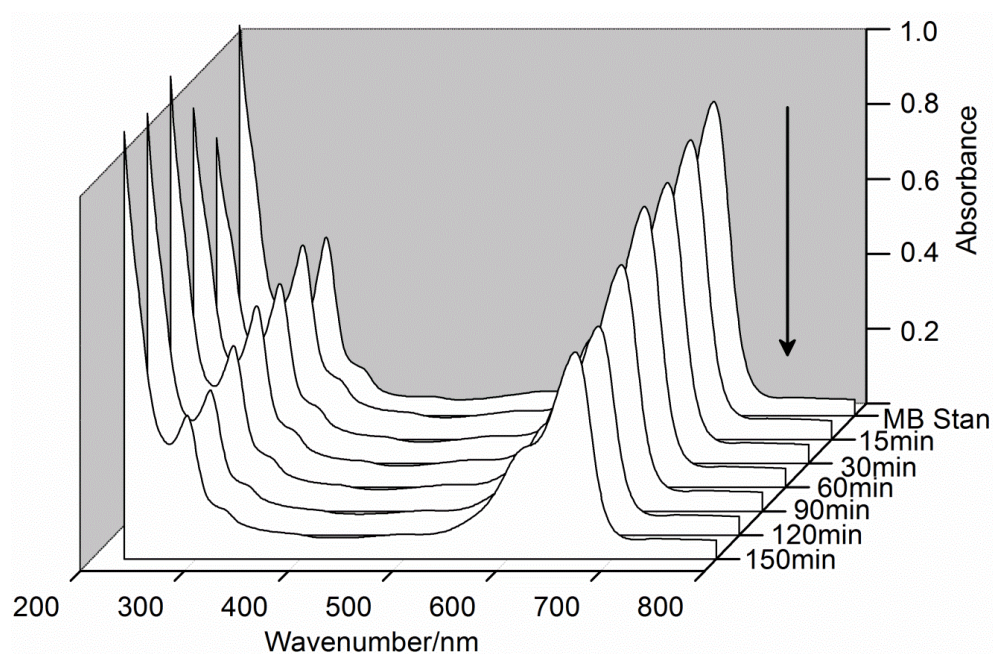


Fig. 9 Kinetic study of Methylene Blue oxidation with FePMAG *via* Fenton-like process (Conditions: $[\text{MB}] = 50\text{mg/L}$; $V_{\text{MB}} = 80\text{ mL}$; $m_{\text{FePMAG}} = 30\text{ mg}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.03\text{ mol dm}^{-3}$; $T=25\pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6$)

This slightly higher activity in Fenton chemistry is linked to the presence of Fe^{3+} sites in the structure of the clay.

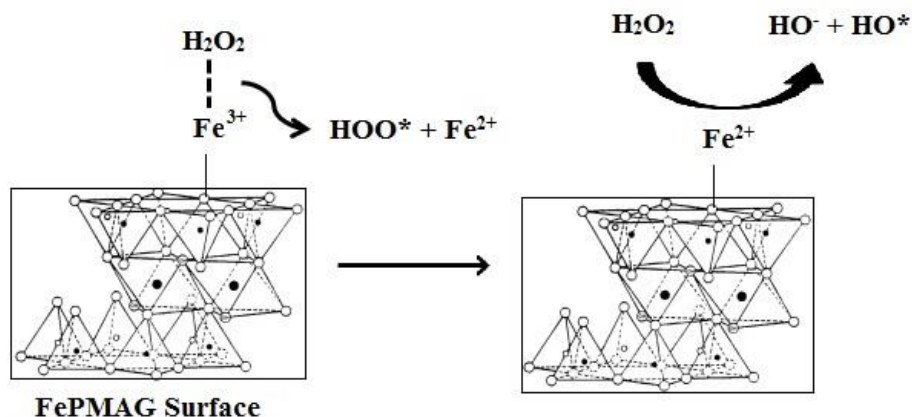
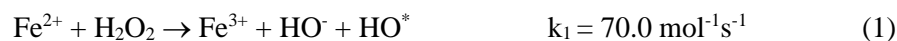
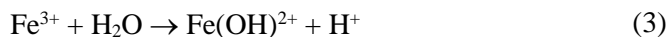


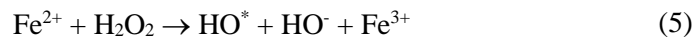
Fig. 10 Fenton-Like process in Fe^{3+} surface

The Fenton-like activity is not much higher than that because of the fact that trivalent state iron leads to a loss in the kinetic of the process (Fig. 10), since additional steps would be necessary for the initial reduction of the metal to Fe^{2+} form, like shown in equations 1 and 2 (Brillas et al. 2009; Navalon et al. 2010).



The photo-Fenton process is very similar to the Fenton-like process, except for using light (ultraviolet) concomitant to hydrogen peroxide for hydroxyl radicals formation (Gogate and Pandit. 2004; Pera-Titus et al. 2004). Its major efficiency is attributed to photolysis of the ferric cations simultaneously to the Fe^{2+} and hydrogen peroxide reaction, which, together, form a larger amount of hydroxyl radicals (HO^*). The reactions illustrating the mechanism of reactive species formation in a photo-Fenton system are shown in equation 3, 4 and 5 (Herney-Ramirez et al. 2010).





Therefore, the material FePMAG, which contains most of the maghemite phase's ferric ions (Fe^{3+}), showed a significant improvement when submitted to photo-Fenton process, being able to almost completely remove the MB coloration with a short reaction time. The results of the FePMAG photo-Fenton process kinetic studies show in Fig. 11.

Catrinescu and authors (2012) also observed similar results, getting a huge improvement in the degradation of the molecule 4-chlorophenol by employing photo-Fenton process (100% with 120 minutes) in comparison to the Fenton-like process (100% with 250 minutes), the material used was an aluminum pillared clay as a support to the Fe^{3+} active phase. Also, DeLeón and collaborators (2013) found a more efficient removal percentage of methylene blue by photo-Fenton process employing an iron pillared clay.

The photo-Fenton results clearly show the combined effect of the catalyst, radiation and H_2O_2 in MB solution, with almost all the coloration being removed after 150 minutes of reaction (Fig. 11). The contribution of the photocatalytic effect is remarkable at the beginning of the reaction and it is evidenced by high degradation rates, even at short times.

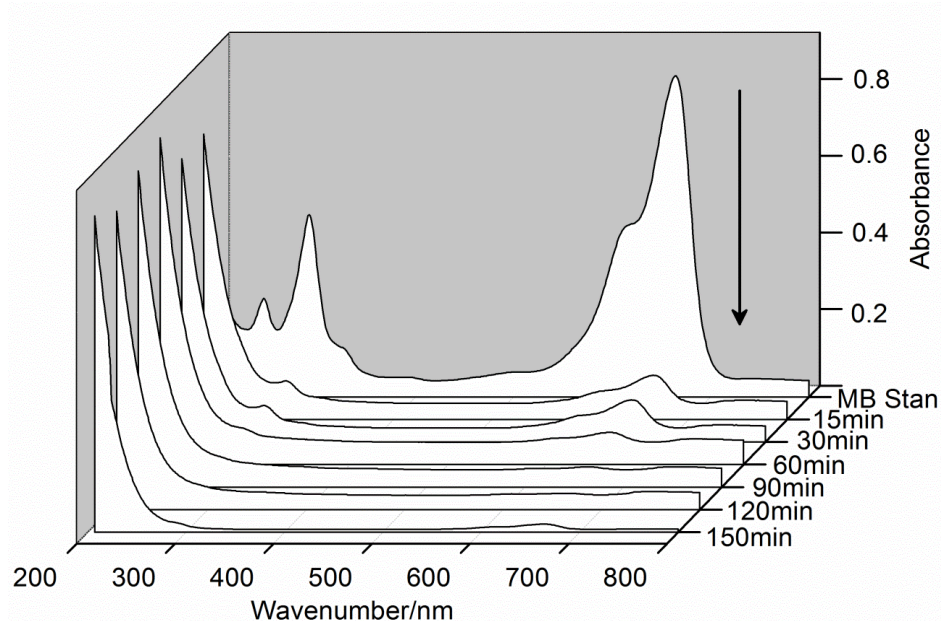


Fig. 11 Kinetic study of Methylene Blue oxidation with FePMAG *via* photo-Fenton process (Conditions: [MB] = 50mg/L; V_{MB} = 80 mL; m_{FePMAG} = 30 mg; $[H_2O_2]$ = 0.03 mol dm⁻³; $T=25\pm 1^\circ C$; pH=6 and $\lambda= 254$ nm)

Comparing the photo-Fenton and Fenton-like efficiencies, it can be said that, in the absence of radiation, hydrogen peroxide decomposition was performed on solid surface by the complex species peroxide-Fe³⁺ active sites formation. A number of reactions involving electron transfer provide the formation of Fe²⁺ active species and hydroperoxide radicals (*OOH). The radiation presence develops reactions which are initiated by the photo-reduction of ferrous ion (Fe³⁺) on the surface and pillars of FePMAG to ferric ion (Fe²⁺). The Fe²⁺ on FePMAG's surface accelerates the decomposition of H₂O₂, generating HO* radicals while it is oxidized by H₂O₂ to Fe³⁺ (Fenton's reaction) (Feng et al. 2003; Herney-Ramirez et al. 2010).

Other factor that may contribute to the oxidation of methylene blue is FePMAG's great dye adsorption capacity. The adsorbed MB can be easily attacked by the hydroxyls radicals (*OH) formed in the material surface, leading

to hydroxylated intermediate species or CO₂ and H₂O like final products (Soon and Hameed. 2011).

Intermediate study by mass spectrometry with electrospray ionization (ESI-MS)

The decrease in the MB solution coloration could be due to adsorption process even if FePMAG was under radiation, if either the material doesn't show catalyst capacity or the iron is leaching into the solution. So, ESI-MS in positive mode was employed to identify the possible intermediate formed in methylene blue oxidation reaction, Fig. 12 presents the mass spectra obtained at the photo-Fenton reaction's initial (15 minutes) and final times (150 minutes). At 15 minutes, no significant reduction is observed on the $m/z=284$ peak relative to methylene blue and the intensity of the peak remains around 10^5 , a fragment with $m/z = 270$ appears with low intensity and has been reported by other authors as being relative to the loss of a -CH₃ substituent from the amino group (Orendorz et al. 2008; Rauf et al. 2010).

At the end of reaction, with 150 minutes, the MB peak ($m/z = 284$) is significantly reduced and $m/z = 270$ is increased, both in low intensity (10^3). No probable intermediate peaks appear; indicating no formation of MB oxidized intermediate, as expected. However, the significant increase in MB solution decoloration during photo-Fenton associated to the complexity of FePMAG's surface and high adsorption capacity suggest possible adsorption of oxidation products formed during the reaction.

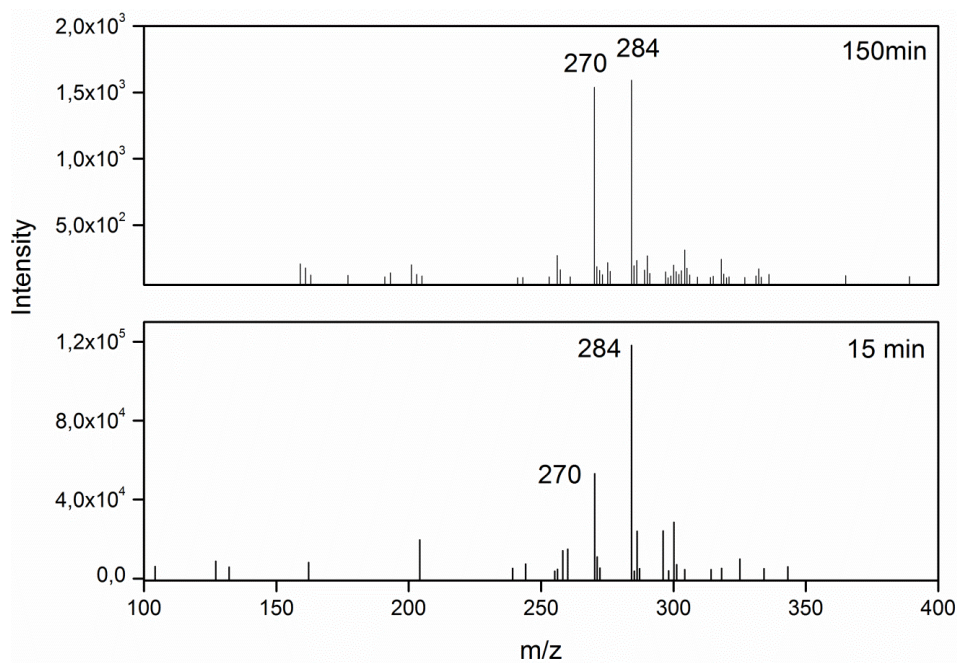


Fig. 12 Mass spectra in the positive ion mode for monitoring photo-Fenton reaction at different times (initial and final time)

Thus, desorption of probable reaction products from the surface of the clay was performed using acetonitrile at 35°C for 2 hours. The supernatant of this extraction was analyzed using mass spectrometry with electrospray ionization. Fig. 13 shows the mass spectra obtained for desorption product after 150 minutes of photo-Fenton reaction.

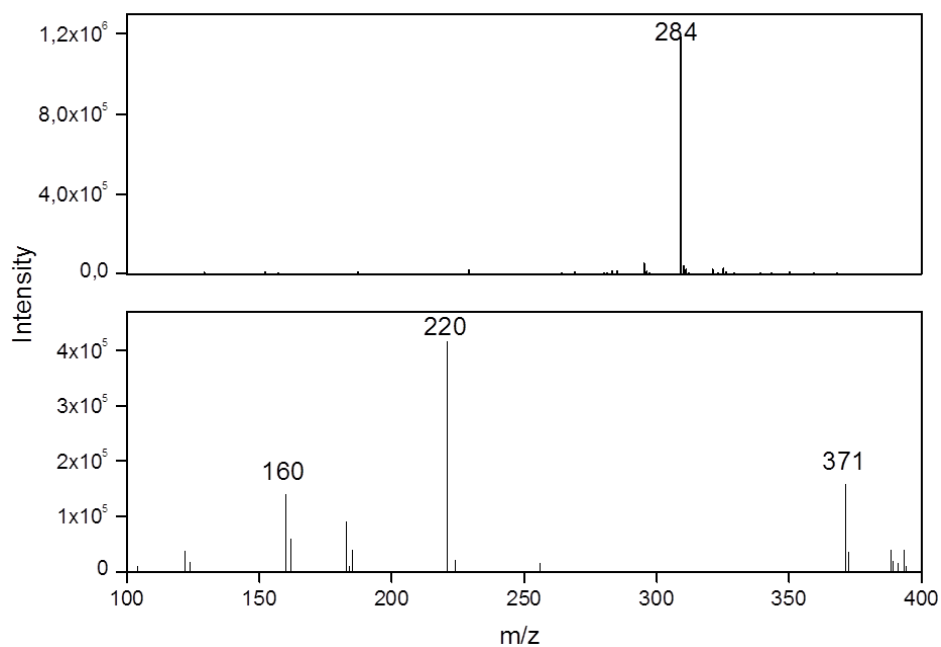


Fig. 13 Mass spectra in the positive ion mode for methylene blue standard and photo-Fenton desorption product of 150 minutes reaction

The mass spectrum of the desorption extraction showed several fragments relative to MB oxidation before adsorbed by the clay's surface. The most intense peak was $m/z = 220$, followed by $m/z = 371$ and $m/z = 160$. Oliveira and authors (2007), studying the MB oxidation with niobia/iron oxide composite catalyst, have already reported the peak in $m/z = 160$ as being related to the aromatic ring cleavage after successive OH group substitutions (Fig. 14).

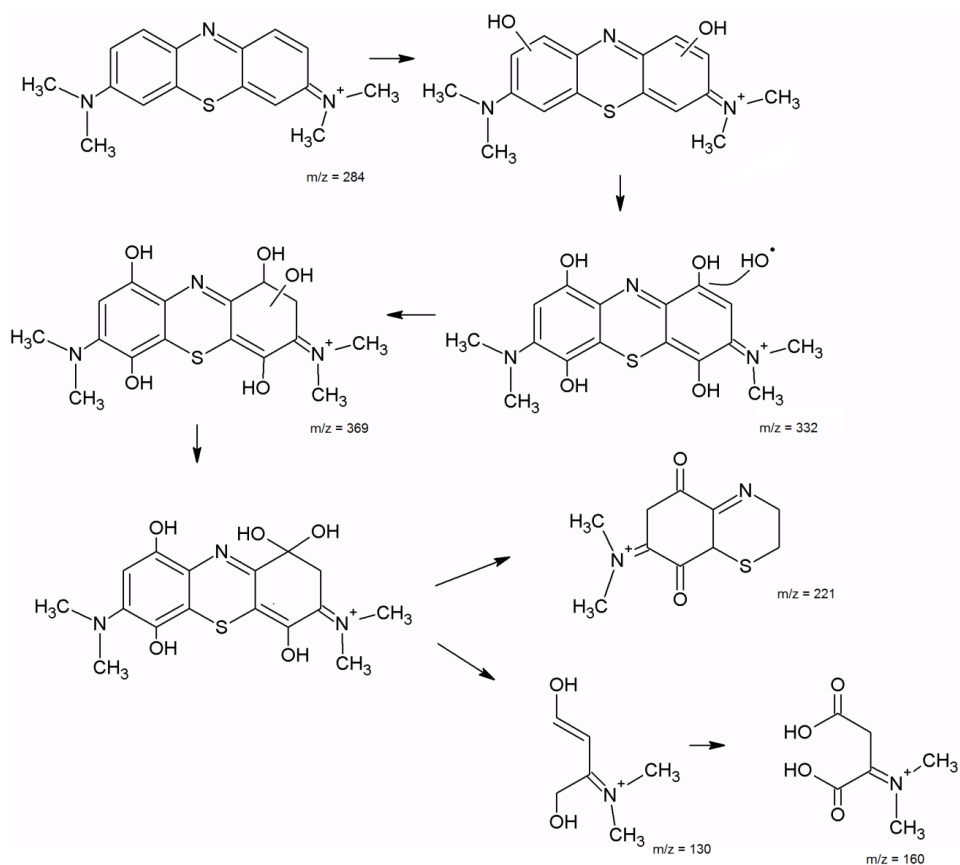


Fig.14 Proposed scheme for the photodegradation of methylene blue molecule with FePMAG catalyst in photo-Fenton reaction (Intermediate with $m/z = 130$ and 160 were proposed by Oliveira et al. 2007)

This study also found that the entry of successive OH groups in the MB structure causes aromatic ring cleavage simultaneously to the formation of lower molecular weight intermediates, identified by ESI-MS analysis. The oxidation products with $m/z = 220$ and 370 had their structures suggested by this study, as well as a probable degradation path of methylene blue molecule (Fig. 14).

Conclusions

In this work, a clay with combined properties was obtained through a simple inexpensive and innovative route. The developed material showed magnetic properties due to the presence of maghemite iron phase, confirmed by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). This iron phase gave photo-reactive activity to the montmorillonite, which was a fundamental feature for methylene blue oxidation. The pillaring process effectiveness was confirmed by DRX by an intense reflection concerning basal spacing, corresponding to an increase of around 0.57 nm compared to the starting material. The oxidation of methylene blue through the photo-Fenton process resulted in lower molecular mass molecules, identified by electrospray ionization mass spectrometry. The developed new material presents potential for photo-Fenton degradation of contaminants in aqueous environment.

Acknowledgments

We greatly appreciate the Chemistry Departments of the Federal University of Lavras (UFLA) and São Paulo State University (UNESP), as well as this project's sponsoring organizations, National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPQ) and Higher Education Co-ordination Agency (CAPES).

References

- Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri, H (2010) Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. *Desalination* 263:240-248
- Alvarez-Puebla RA, Aisa C, Blasco J, Echeverría JC, Mosquera B, Garrido JJ Copper heterogeneous nucleation on a palygorskitic clay: an XRD, EXAFS and molecular modeling study. (2004) *Appl Clay Sci* 25:103-110
- Aronneimi M, Lahtinen J, Hautajarvi, P (2004) Characterization of iron oxide thin films. *Surf Interface Anal* 36:1004-1006
- Ayodele OB, Lim JK, Hameed BH (2012) Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin. *Appl Catal A Gen* 413-414:301-309
- Banković P, Milutinović-Nikolić A, Mojović Z, Jović-Jovičić N, Žunić M, Dondur V, Jovanović D (2012) Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. *Appl Clay Sci* 58:73-78
- Bergamini RBM, Azevedo EB, Araújo LRR (2009) Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions: decolorization kinetics. *Chem Eng J* 149:215-220
- Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G (2006) Handbook of Clay Science. In: Pillared clays and clays minerals. Elsevier, Amsterdam, pp 395-398
- Brillas E, Sires I, Oturan MA (2009) Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem Rev* 109:6570-6631
- Cai J, Chen S, Ji M, Hu J, Ma Y, Qi L (2014) Organic additive-free synthesis of mesocrystalline hematite nanoplates via two-dimensional oriented attachment. *Cryst Eng Comm* 16:1553-1559
- Catrinescu C, Arsene D, Apopei P, Teodosiu C (2012) Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. *Appl Clay Sci* 58:96-101

- Caudo S, Centi G, Genovese C, Perathoner S (2007) Copper- and iron- pillared clay catalysts for WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production. *Appl Catal B Environ* 70:437-446
- Coelho JV, Guedes MS, Prado RG, Tronto J, Ardisson JD, Pereira MC, Oliveira LCA (2014) Effect of iron precursor on the Fenton-like activity of Fe₂O₃/mesoporous silica catalysts prepared under mild conditions. *Appl Catal B Environ* 144:792-799
- Damardji B, Khalaf H, Duclaux L, David B (2009) Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterization, and adsorption of a textile azo dye. *Appl Clay Sci* 44:201-205
- De Leon MA, Sergio M, Bussi J (2013) Iron-pillared clays as catalysts for dye removal by the heterogeneous photo-Fenton technique. *Reac Kinet Mech Cat* 110:101-117
- Dyal A, Loos K, Noto M, Chang SW, Spagnoli C, Shafi K, Ulman A, Cowman M, Gross RA (2003) Activity of *Candida rugosa* lipase immobilized on γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles. *J Am Chem Soc* 125: 1684-1689
- Ebner AD, Ritter JA, Navratil JD (2001) Adsorption of cesium, strontium and cobalt ions on magnetite and magnetite-silica composite. *Ind Eng Chem Res* 40: 1615-1623
- Fatimah I, Wang S, Narsito, Wijaya K (2010) Composites of TiO₂-aluminum pillared montmorillonite: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of methylene blue. *Appl Clay Sci* 50:588-593
- Feng J, Hu X, Yue PL, Zhu HY, Lu QG (2003) A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II. *Chem Eng Sci* 58: 679-685
- Ferroudj N, Nzimoto J, Davidson A, Talbot D, Briot E, Dupuis V, Bée V, Medjram MS, Abramson S (2013) Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants. *Appl Catal B: Environ* 136-137: 9-18
- Galeano LA, Gil A, Vicente MA (2010) Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-intercalating solutions on the

- physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. *Appl Catal B: Environ* 100:271-281
- Garrido EG, Theng BKG, Mora ML (2010) Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions. *Appl Clay Sci* 47:182-192
- Gil A, Korili SA, Trujillano R, Vicente MA (2011) A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Appl Clay Sci* 53:97-105
- Gogate PR, Pandit AB (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv Environ Res* 8:501-553
- Guimarães JR, Manieiro MG, Araújo RN (2012) A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. *J Environ Manag* 110:33-39
- Gupta SS, Bhattacharyya KG (2012) Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Phys Chem Chem Phys* 14: 6698-6723
- Herney-Ramirez J, Vicente MA, Madeira LM (2010) Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Appl Catal B Environ* 98:10-26
- Homlok R, Takács E, Wojnárovits L (2013) Degradation of organic molecules in advanced oxidation processes: Relation between chemical structure and degradability. *Chemosphere* 91:383-389
- Hou MF, Ma CX, Zang WD, Tang XY, Fan YN, Wan HU (2010) Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite. *J Hazard Mater* 186:1118-1123
- Jung J, Bae S, Lee W (2012) Nitrate reduction by maghemite supported Cu-Pd bimetallic catalyst. *Appl Catal B Environ* 127:148-158
- Khalaf H, Bouras O, Perrichon V (1997) Synthesis and characterization of Al-Pillared and cationic surfactant modified algerian bentonite. *Microporous Mater* 8:141-150

- Letaief S, Casal B, Aranda P, Martín-Luengo MA, Ruiz-Hitzky E (2003) Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. *Appl Clay Sci* 22: 263-277
- Liu XM, Fu SY, Xiao HM (2006) Synthesis of maghemite sub-microspheres by simple solvothermal reduction method. *J Solid Stat Chem* 179:1554-1558
- Navalon S, Alvaro M, Garcia H (2010) Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl Catal B Environ* 99:1-26
- Nogueira FGE, Lopes JH, Silva AC, Gonçalves M, Anastácio AS, Sapag K, Oliveira LCA (2009) Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via ESI-MS study. *Appl Clay Sci* 43:190-195
- Oliveira LCA, Ramalho TC, Gonçalves M, Cereda F, Carvalho KT, Nazzarro MS, Sapag K (2007) Pure niobia as catalyst for the oxidation of organic contaminants: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. *Chem Phys Let* 446:133-137
- Orendorz A, Ziegler C, Gnaser H (2008) Photocatalytic decomposition of methylene blue and 4-chlorophenol on nanocrystalline TiO₂ films under UV illumination: A ToF-SIMS study. *Appl Surf Sci* 255:1011-1014
- Pan Z, Hua L, Qiao Y, Yang H, Zhao X, Feng B, Zhu W, Hou Z (2011) Nanostructured maghemite-supported silver catalysts for styrene epoxidation. *Chin J Catal* 32:428-435
- Papic S, Vujevic D, Koprivanac N, Sinko D (2009) Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *J Hazard Mater* 164:1137-1145
- Pera-Titus M, Garcia-Molina V, Banos MA, Gimenez J, Espulgas S (2004) Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl Catal B Environ* 47: 219-256
- Rauf MA, Meetani MA, Khaleel A, Ahmed A (2010) Photocatalytic degradation of methylene blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. *Chem Engin J* 157; 373-378
- Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K (1999) Adsorption by powders and porous solids - Principles, methodology and applications. Academic Press, London

- Soon AN, Hameed BH (2011) Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination* 269:1-16.
- Song G, Wang B, Luo H, Yang L (2007) Fe³⁺-montmorillonite as a cost-effective and recyclable solid acidic catalyst for the synthesis of xanthenediones. *Catal Commun* 8: 673-676
- Tuutijärvi T, Lu J, Sillanpää M, Chen G (2009) As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *J Hazard Mater* 166:1415-1420
- Tyagi B, Chudasama CD, Jasra RV (2006) Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochim Acta Part A* 64: 273-278
- Wang J, Wang X, Song Y, Wang J, Zhang C, Chang C, Yan J, Qiu L, Wua M, Guo Z (2013) A platinum anticancer theranostic agent with magnetic targeting potential derived from maghemite nanoparticles. *Chem Sci* 4:2605-2612
- Yamashita T, Hayes P (2008) Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Appl Surf Sci* 254:2441-2449
- Yang S, Liang G, Gu A, Mao H (2013) Synthesis of TiO₂ pillared montmorillonite with ordered interlayer mesoporous structure and high photocatalytic activity by an intra-gallery templating method. *Mater Res Bull* 48:3948-3954
- Zhenyan P, Li H, Yunxiang Q, Hanmin Z, Xiuge Z, Bo Z, Wenwen Z, Zhenshan H (2011) Nanostructured Maghemite-Supported Silver Catalysts for Styrene Epoxidation. *Chin J Catal* 32:428-435
- Zhiyong Y, Wenhua W, Lin S, Liqin L, Zhiyin W, Xuanfeng W, Chaonan D, Ruiying Q (2013) Acceleration comparison between Fe²⁺/H₂O₂ and Co²⁺/oxone for decolouration of azo dyes in homogeneous systems. *Chem Eng J* 234: 475-483

APÊNDICE ARTIGO 1

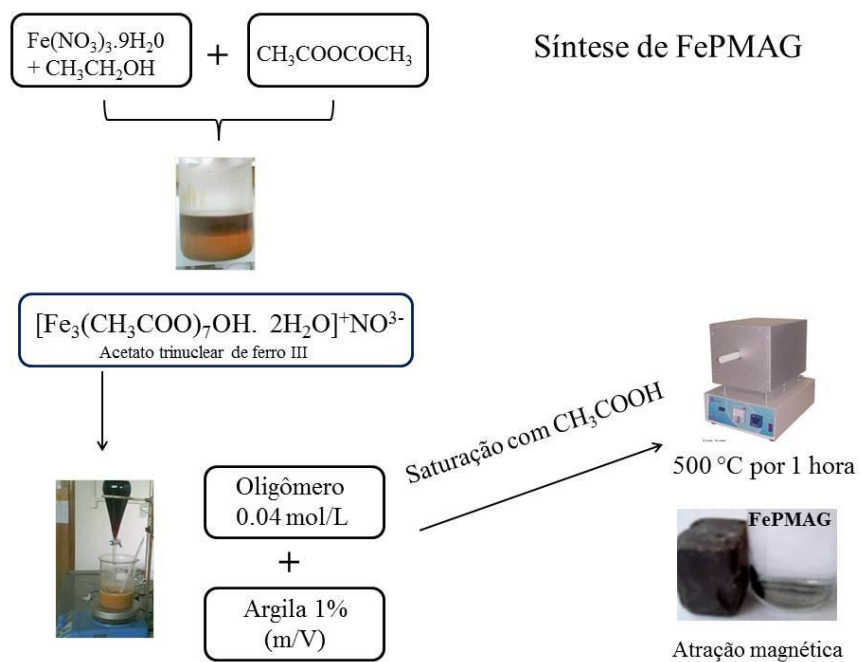


Figura 1. Organograma da obtenção da argila pilarizada com atração magnética (FePMAG).

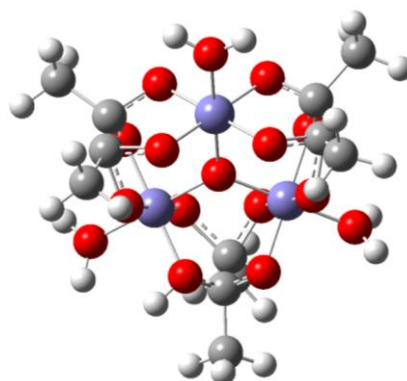


Figura 2. Estrutura do oligômero acetato trinuclear de ferro III (trinuclear acetate-hydroxo iron (III) nitrate structure). Identificação: Hidrogênio = esferas brancas; Carbono = cinzas; Oxigênio = vermelhas; Ferro = azuis.

ARTIGO 2**IRON/MOLYBDENUM MIXED OXIDE SUPPORTED IN Al-PILLARED
CLAY AS HETEROGENEOUS CATALYST FOR OXIDATIVE
DESULFURIZATION[#]**

Aline Auxiliadora Tireli^{a*}, Iara do Rosário Guimarães^a, Guilherme Mello Mattos
de Castro^a, Mário César Guerreiro^a

^aDepartment of Chemistry, Federal University of Lavras, Lavras-MG, 37200-
000, Brazil

*aatireli@gmail.com, Tel (fax) +00 55 35 38291271

[#]Versão preliminar. Artigo escrito nas normas da revista *Fuel Processing
Technology*

ABSTRACT

In this work, an iron and molybdenum (Fe/Mo) mixed oxide was tested for its activity for S-compound oxidation. Thus, three different catalysts were prepared by Fe/Mo impregnation onto aluminum pillared clay (Al-PILC) with the weight ratios 2.5, 5.0 and 10.0 wt%. The materials were characterized by SEM/EDS, XRD, TPR, and N₂ physisorption at 77K. The SEM/EDS analysis indicated that the phases are both dispersed on the surface of the catalysts. XRD indicated that the interlayer space d_{001} remains after the impregnation. Fe/Mo incorporation leads to specific surface area (BET) decrease. At the end of reaction, with the simulated fuel and oxidant mixture, Fe/Mo was solubilized and could not be recovered. The catalytic tests indicated good results for dibenzothiophene (DBT) oxidation. The precursor Fe/Mo removed about 80% of DBT after 60 minutes of reaction, oxidizing it to the corresponding sulfone (DBTO₂). Among the catalysts, the one with higher iron content showed the highest DBT removal rate, reaching 85% removal at 240 minutes. Reuse tests indicated that the catalysts can be employed effectively for up to 3 cycles in a row, then a decrease in activity occurs and reactive sites need to be regenerated.

Keywords: pillared clay, iron oxide, molybdenum oxide, DBT

1. Introduction

The legislation of most countries increasingly restrict the presence of sulfur in petroleum fractions. Mostly because, once released to the environment by burning fuel, the released sulfur oxides can cause innumerable adverse effects such as air pollution and acid rain, in addition to being responsible for the poisoning of automotive catalysts (Lorençon et al, 2014; Zhang et al, 2013; Song et al, 2013). Therefore, controlling the amount of sulfur present in fossil fuels is a need for the petroleum industry.

The main sulfur contaminants found in petroleum fractions are the sulfides, disulfides, thiols, thiophenes and their alkylated derivatives. The most common technique used in industrial scale is very efficient to remove lower molecular weight compounds, but does not include refractory molecules such as alkyl derivatives from thiophene, for example: benzothiophene (BT), dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (DMDBT). This process is known as hydrodesulfurization (HDS), and operates at high ranges of temperature and pressure (McNamara et al, 2013; Zepeda et al, 2012). Besides, secondary reactions that occur in the HDS system can reduce the amount of octane in the final fuel (Liu et al, 2012). Innovative processes that are efficient for removal of sulfur compounds from petroleum fractions and can replace or complement current HDS treatment, have been catching the interest of researchers. Adsorption, biodesulfurization (Song et al, 2013; Javadli e Klerk, 2011) and oxidative desulfurization (ODS) (Ma et al, 2013, Ma et al, 2014; Tang et al, 2013) processes are widespread in the scientific community. ODS is one of the most promising processes, since it avoids the large uses of hydrogen, and may be conducted at environment temperature and pressure. Furthermore, it requires a simplified system, which involves changing the polarity of organosulfur compounds by oxidation, and sequential extraction with polar

solvents. Thus, ODS has been widely used as a complementary or alternative technology, and different catalysts are used (Gu et al, 2014; Lorençon et al, 2014; Shojaei et al, 2014, Ma et al, 2014; Arcibar-Oroszco et al, 2013).

As the ODS process comes from the oxidation of S-containing compounds, various oxidizing agents have been tested, such as oxygen (Jiang et al, 2011), ozone (Ma et al, 2014), inorganic salts (Liu et al, 2011), hydrogen peroxide (Aguiar et al, 2014) and among them, the combination of H₂O₂ and organic acid has been showing excellent results for S-contaminants in general (Shojaei et al, 2014; Gaudino et al, 2014). Many authors look for the best catalyst for this reaction, and those containing iron (Oliveira et al, 2014; Aguiar et al, 2014; Arcibar-Oroszco et al, 2013; Bardania et al, 2013), molybdenum (Wang et al, 2014; Han et al, 2013; Bakar et al, 2012) and other metals such as vanadium and tungsten (Long et al, 2014; Cedeño-Caero et al, 2008) presented excellent results and can be considered promising for ODS catalysis.

Hence, the main focus of this work was the development of new heterogeneous catalysts containing iron and molybdenum for oxidative desulfurization. The model molecule used was dibenzothiophene. The three catalysts were developed based on a mixed oxide containing iron and molybdenum (Fe/Mo) in different ratios (2.5; 5.0 and 10.0 wt%). Catalytic tests were conducted with a mixture of hydrogen peroxide and formic acid under mild conditions. The pure mixed oxide had excellent results, but acted as homogeneous catalyst, being solubilized at the end of the reaction. The prepared catalysts showed good responses for DBT oxidation.

2. Materials and Methods

2.1 Al-PILC support obtention

The aluminum pillared clay employed as support was obtained from sodium montmorillonite. Initially, an aluminum oligomer was prepared by mixing of a 0.2 molL^{-1} NaOH solution and a 0.2 molL^{-1} $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution under vigorous stirring, the OH/Al ratio was 2.2 (Vicente et al, 2004). The oligomer was slowly added to a 2.0% (m/v) montmorillonite slurry until the ratio of 5.0 mmol of oligomer per gram of clay. Then, the material was submitted to controlled heating under N_2 flow from 25 to 500 °C, during 120 minutes.

2.2 Catalysts preparation

The mixed oxide of iron and molybdenum was obtained as the synthesis described by Kerr and coworkers (1963). A 0.667 mol/L solution of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was slowly added to a 0.116 mol/L solution of $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, with previous pH adjustment to 3.5 (with acetic acid). The material was separated by filtration and dried at 60 °C for 48h. At the end, the ferrimolibdite [$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] was obtained and denoted as Fe/Mo.

Three different catalysts were obtained by wet impregnation method in AlPILC clay at room temperature. The initial ratios of ferrimolibdite (Fe/Mo) employed were 2.5, 5.0 and 10.0 wt% (bulk ratio), then the material was submitted to controlled heating under N_2 flow from 25 to 500°C during 1.5 h. The different catalysts were named as Fe/Mo-AlPILC.

2.3 Catalysts Characterization

The X-ray diffraction of the materials was carried out in a Rigaku (Japan) D/Max 2500 VB2+/PC X-ray equipment operating with $\kappa\alpha$ radiation of Cu ($\lambda = 1.54056$ nm), generator voltage of 45 kV in 2θ ranging from 2° to 60° . Nitrogen adsorption/desorption isotherms were obtained with an Autosorb1mp, Quantachrome. The specific surface area was calculated using the BET model. The total pore volume was estimated from the amount of nitrogen adsorbed at $P/P_0 = 0.995$, and the pore size distribution was calculated based on the DFT equation. The samples were previously degassed overnight at 100°C . Scanning electron microscopy (SEM) (JEOL Ltd.) was coupled with an energy dispersive X-ray analyzer (INCA 350, Oxford Instruments). TPR profiles were obtained with Chembet 3000 Quantachrome equipment. In TPR experiments the samples are heated, from 25 to 930°C , in the presence of H_2 and the reduction reactions monitored by hydrogen consumption.

2.4 Catalytic experiments

The oxidative desulfurization studies were conducted using a model fuel, obtained by dissolution of 50 mgL^{-1} of the refractory compound dibenzothiophene (DBT) in cyclohexane. The tests were conducted at room temperature and pressure in a closed 20 mL batch reactor. The desulfurization of a 19.8 mL aliquot of 50 mgL^{-1} DBT was evaluated with 20 mg of each solid, AlPILC, the mixed oxide and the Fe/Mo-AlPILC (2.5, 5.0 and 10.0 wt%) catalysts. The reactions were conducted in presence of 0.2 mL of oxidant solution prepared with equivalent amounts of formic acid 85% and hydrogen peroxide 50% as described by Souza and coworkers (2009). The liquid in the flask was stirred vigorously on a magnetic stirrer at constant speed.

The concentration of DBT and the oxidized phases were monitored at time intervals from 1 to 7 hours, when an aliquot of the supernatant was

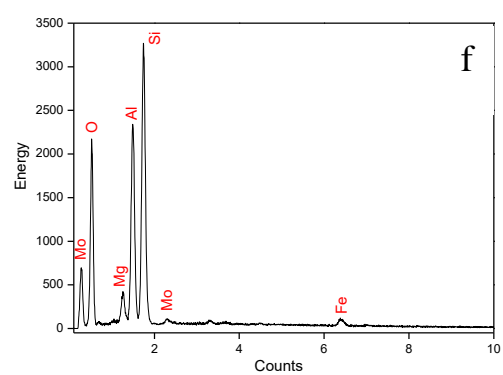
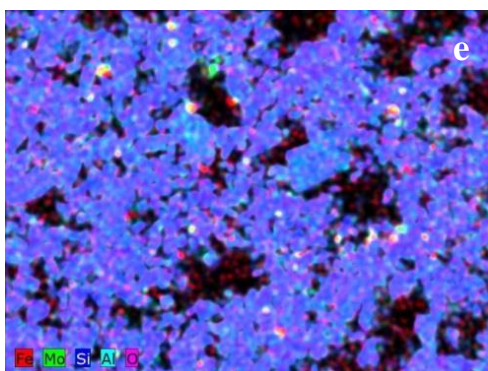
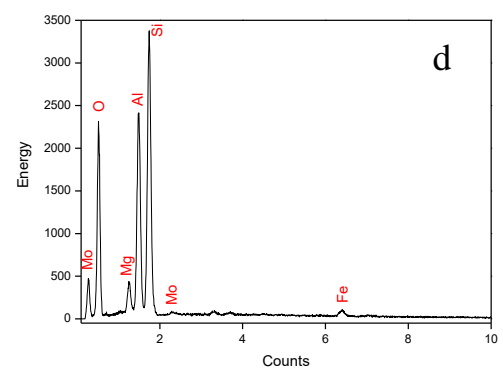
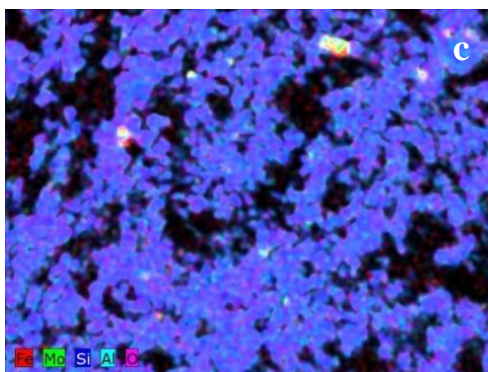
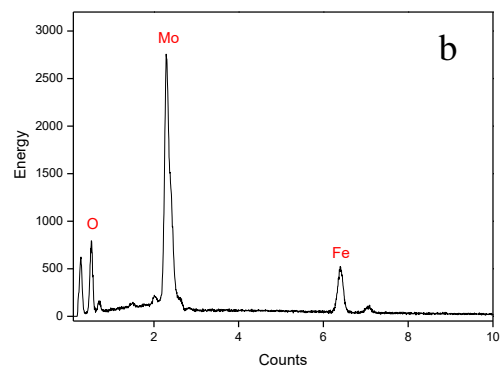
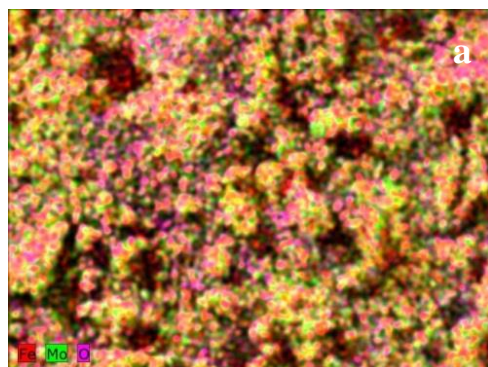
removed using a headspace injector and analyzed in a gas chromatograph coupled with mass spectrometer (Shimadzu). The analysis was performed with column DB-5 (30 m x 25 mm x 25 μm), helium as the carrier gas, flowing at 3.0 mL min⁻¹.

Sulfur or DBT removal rate (R) was calculated using the initial concentration of DBT (C_0) and DBT concentration after t minutes of reaction (C_t) with t ranging from 0 to 420 minutes. Removal = $[(1-C_t)/C_0] \times 100$.

3. Results and discussion

3.1 Catalyst characterization

The analysis obtained by SEM/EDS provided a semi quantitative result of the elements present on the surface of the materials. The EDS profile of the mixed oxide Fe/Mo indicated the presence of its constituents, iron, oxygen and molybdenum. Also, the results indicated that the ratio of iron: molybdenum is approximately 2:3 (Figure 1a and b, Table 1). For the catalysts, the major constituents observed are the atoms derived from the montmorillonite original surface Si, Al and O (Figure 1d, f, and h, Table 1), since the structure of the clay consists of Si-O tetrahedron and Al-O octahedron, the data profile is consistent with the expected as observed by Tireli et al (2014), and indicates that there was a preservation of the clay surface, even after the process of pillaring. The concentration of Fe and Mo atoms on the surface of the catalysts increased as the initial amount impregnated increased (Table 1).



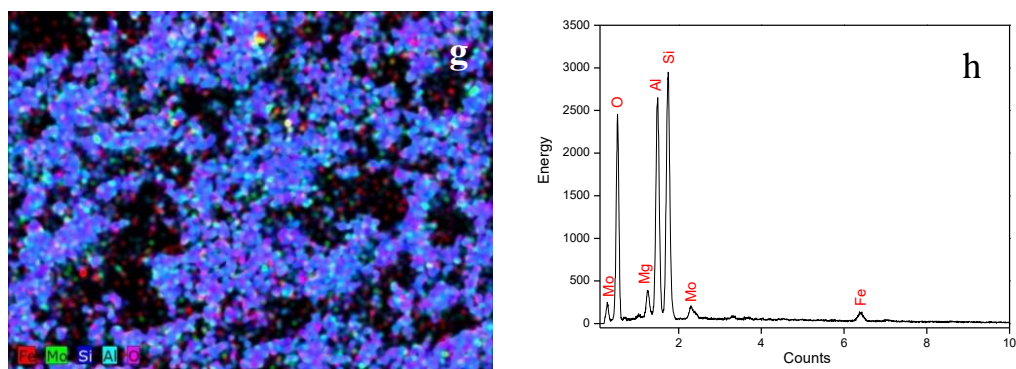


Figure 1. Scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) for: (a,b) Fe/Mo; (c,d) Fe/Mo-AIPILC2.5%; (e,f) Fe/Mo-AIPILC5%; (g,h) Fe/Mo-AIPILC10%.

The SEM micrographs showed irregular surfaces for catalysts and the oxide Fe/Mo. By the staining showed, it is possible to verify that particles formed by iron and molybdenum on catalysts surface are finely divided and dispersed (Figure 1a, c, e, g). A smaller amount of the oxide appears on the surface, this may be due to a probable attraction of Fe/Mo molecules to the interior of pillared clay structure.

Table 1. Atomic percentage (%) of the elements detected by scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray (SEM / EDS).

Materials	% Si	% Al	% O	% Fe	% Mo
Fe/Mo	-	-	28.41	17.16	52.87
Fe/Mo-AIPILC2.5%	26.51	18.87	50.17	1.69	2.67
Fe/Mo-AIPILC5.0%	24.41	15.41	49.87	1.89	3.36
Fe/Mo-AIPILC10%	21.49	21.56	49.19	2.43	4.56

The X-Ray diffraction profiles (Figure 2) showed reflections around $2\theta = 19, 29$ and 38° for the three catalysts, which refers to the standard structure of montmorillonite. Also, the presence of minerals normally associated with raw clay are characterized by reflections present in $2\theta = 20^\circ$ and 26° related to quartz, and $2\theta = 26^\circ$ related to feldspar (JCPDS, 1990; Bergaya et al, 2006; Mojovic et al, 2010; Tireli et al, 2014).

The modified materials were obtained from pillared clay with basal spacing $d_{001} = 1.76$ nm. This distance between layers did not undergo a significative change with the impregnation of the oxide Fe/Mo, and the diffraction around $2\theta = 5^\circ$ was observed in all three catalysts, in accordance with data reported in the literature about pillared clays as catalytic support (Achma et al, 2012; Zhang et al, 2014).

The mixed oxide Fe/Mo showed a typical profile of amorphous materials with quite broad diffractions peaks. Thereby, diffractions related to Fe/Mo phases dispersed on the catalysts surface are not present in XRD profiles (Figure 2). Also, an important factor that should be considered is the dispersion of the oxides inside the clay structure, corroborating with the data obtained by SEM/EDS. This analysis showed smaller amounts of metals on the catalysts surface. Taking into account the SEM/EDS results and the large amount of reducible phases that appeared in H_2 -TPR, can be considered that most of the oxide molecules entered into the layers of the Al-PILC. Such behavior has been reported when employing pillared clays as support (Tireli et al, 2014; Zhang et al, 2014).

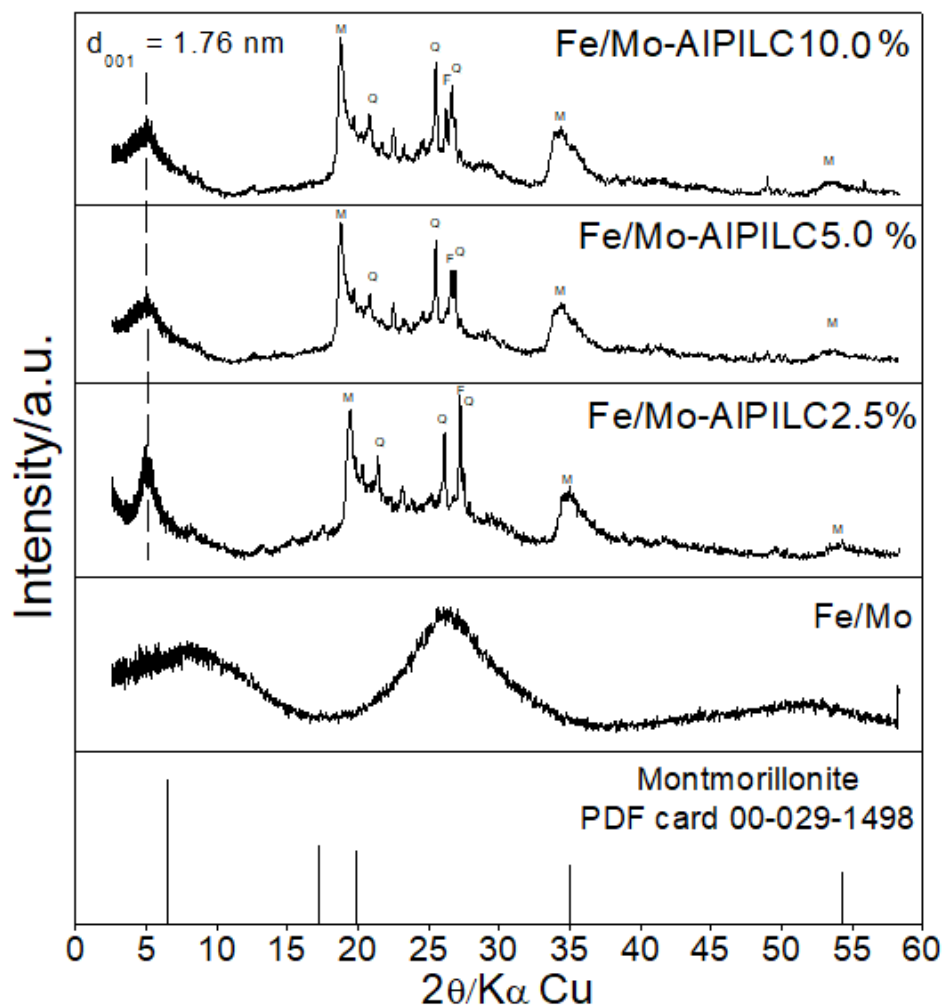


Figure 2. Powder X-ray patterns obtained for the Fe/Mo mixed oxide, Fe/Mo-AIPILCx% catalysts and montmorillonite. (Legend: M = montmorillonite; Q = quartz; F = feldspar).

In order to understand the redox potential of the catalysts, H_2 consumption measurement was performed, and the TPR profiles are shown in

Figure 3. Such high hydrogen consumption can be attributed to the greater amount of reducible phase in each material, once the mass was linearized.

Fe/Mo shows high H₂ consumption at high temperatures. The first region, around 530 °C, can be attributed to two overlapping reduction regions: the first near 450°C refers to the Fe (III) reduction, and can be represented by the equation: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Zhang et al, 2014; Liu e He, 2010), the second region around 530 °C is due to octahedral molybdenum species reduction as follows: $\text{MoO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. The second region with high H₂ consumption (640°C) is associated with non-aggregated Mo species. The third peak, at higher temperature (700°C), can be attributed to the complete reduction of molybdenum phases, as shown: $\text{MoO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mo}^0 + \text{H}_2\text{O}$ (Wu et al, 2014; Gutiérrez et al, 2007). The last region, around 800°C, refers to the reduction of the iron species to Fe⁰ (Zhang et al, 2014; Liu e He, 2010).

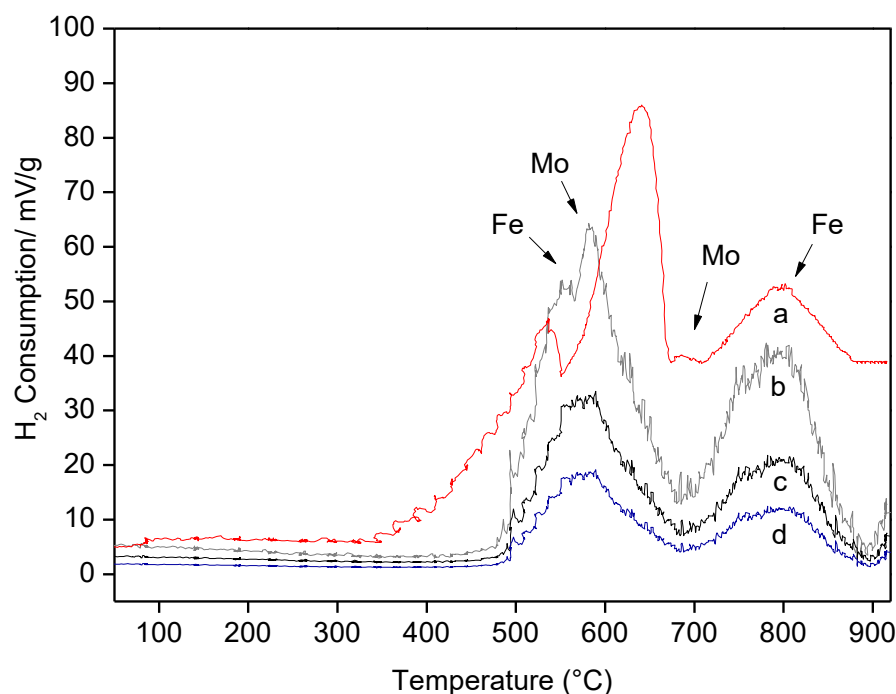


Figure 3. Temperature programmed reduction profiles of: Fe/Mo (a), Fe/Mo-AIPILC10.0% (b), Fe/Mo-AIPILC5.0% (c) and Fe/Mo-AIPILC2.5% (d).

The catalysts exhibited very similar reduction profiles, with two hydrogen consumption regions: nearby 560°C and 800°C. The H₂ consumption increase was proportional to the amount of iron/molybdenum oxide employed in the preparation of the catalysts by impregnation, while the highest consumption observed was for the material impregnated with 10.0 wt% of mixed oxide.

The H₂-TPR results for the Fe/Mo-AIPILC10.0% catalyst (Figure 3) indicated that the reduction peaks of iron and molybdenum overlaps again, and a slight shift occurs at higher temperatures, the first reduction of iron switches to 550 °C and molybdenum reduction increases to 580°C. Those shifts may be related to the strong interaction of the metals with the clay surface and the Al₂O₃ pillars. This displacement by interaction with the support has been reported in previous works (Gutiérrez et al, 2007; Chen et al, 2014). Also, the shift in reduction peak in TPR analysis was verified by Zhang and coauthors (2014), and attributed to the interaction between two metals, copper and iron, supported in HZSM-5 zeolite. The other two catalysts exhibited peaks in the same temperature regions of Fe/Mo-AIPILC10.0%, also being related to Fe and Mo (~580°C) and the Fe⁰ formation (800°C), but with lower intensity.

The nitrogen adsorption/desorption isotherms of the AIPILC support, the three catalysts Fe/Mo-AIPILCx% and the montmorillonite used for AIPILC obtention are displayed in Figure 4.

The isotherms (Figure 4) of all materials were classified as type II according to the IUPAC, which characterizes typical profile of solid aggregates, such as clays. Both the montmorillonite and the AIPILC showed a clearly defined hysteresis loop, classified as type 3 at high relative pressures (Rouquerol et al, 1999). In the catalysts, a reduction in the hysteresis loop is observed,

indicating that the adsorption and desorption of nitrogen occur along the same path.

The montmorillonite exhibited a low specific surface area near $39 \text{ m}^2/\text{g}$ (Table 2). Such value increased after the pillaring procedure and the area of the pillared clay is almost six times larger than the starting material (Table 2). The increase in area is proportional to the pillaring success and several authors have reported the same results in the literature (Tireli et al, 2014, Aznárez et al, 2014; Banković et al, 2012). Furthermore, aluminum pillared clays (AIPILC) are excellent supports exactly because they have a high specific surface area.

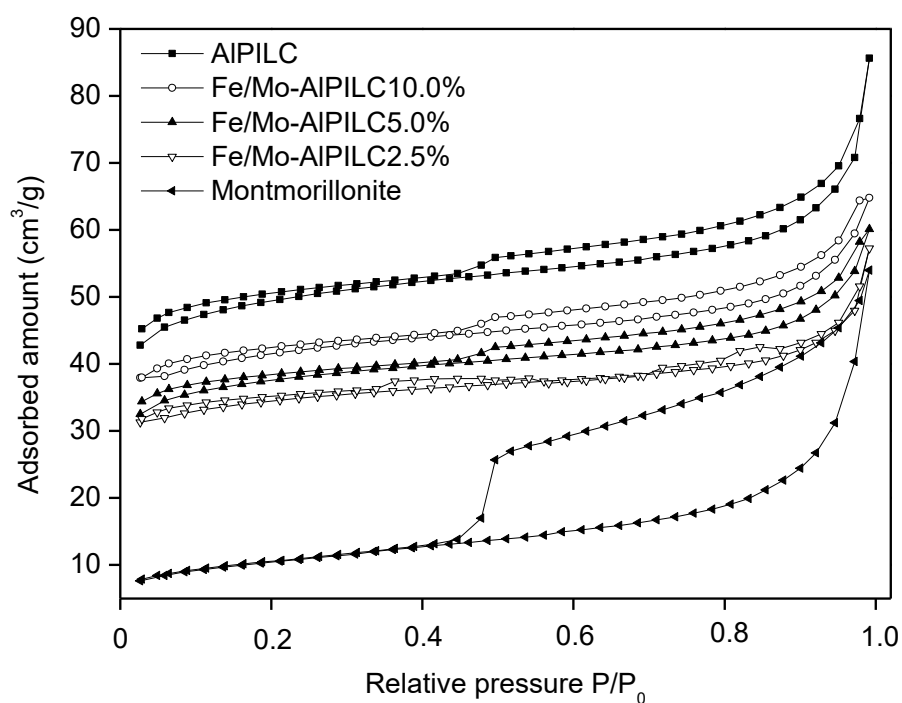


Figure 4. Nitrogen adsorption/desorption, at 77K, obtained for montmorillonite, AIPILC and the Fe/Mo-AIPILCx% catalysts.

The catalysts were obtained by iron/molybdenum oxide (Fe/Mo) impregnation, and the increase of the initial amount of Fe/Mo employed led to a slight decrease in the specific surface area of the catalysts (Table 2) and total pore volume. This behavior is very common in impregnated materials and was previously reported (Aznárez et al, 2014; Zhang et al, 2014). This decrease in S_{BET} area and pore volume is attributed to small particles of iron and molybdenum occupying a portion of the external surface and pores of the AlPILC support.

Table 2. Specific surface area S_{BET} , average pore size and total pore volume

Materials	S_{BET} (m^2g^{-1})	Average Pore Size (nm)	V_{total} (cm^3g^{-1})
Montmorillonite	39.0	3.20	0.066
AlPILC	212.7	1.91	0.223
Fe/Mo-AlPILC10.0%	179.0	1.78	0.162
Fe/Mo-AlPILC5.0%	184.2	1.77	0.170
Fe/Mo-AlPILC2.5%	193.3	1.81	0.172

3.2 Catalytic process of oxidative desulfurization (ODS)

Initially, the performance of the different materials prepared as catalysts for the oxidation of DBT was studied (Figure 5). The support was also tested under the same conditions, since the acidity given by the Al pillars is known for attracting slightly basic compounds such as DBT (Seredych et al, 2012). Therefore, to make possible the understanding of the contribution of the oxide Fe/Mo separately from that afforded by AlPILC support in DBT oxidation, all the materials were tested.

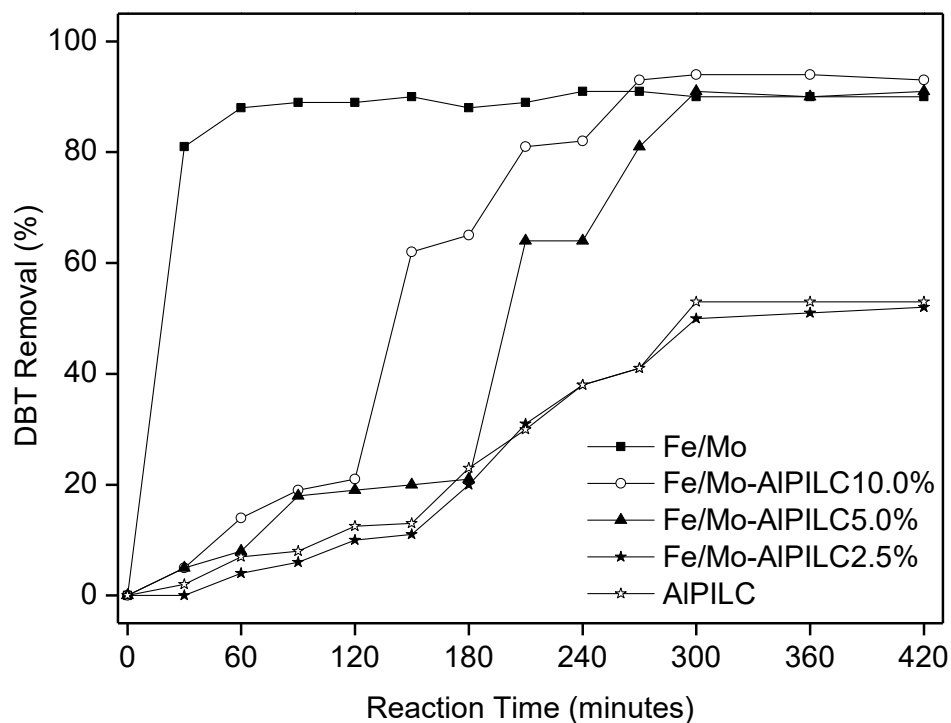


Figure 5. Kinetic study of dibenzothiophene removal employing the mixed oxide Fe/MO and the three catalysts *via* oxidation. Reaction conditions: temperature 25 ± 1 °C, atmospheric pressure, DBT initial concentration = 50mgL^{-1} , $m_{\text{catalyst}} = 20$ mg, 0.02 mL oxidant mixture $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH}$.

The activity of the pure mixed oxide Fe/Mo was also evaluated under the same conditions. In about 30 minutes, Fe/Mo was able to oxidize 80% of the DBT molecules (Figure 5), forming their sulfonated derivative (DBTO_2), evidenced during the chromatographic analysis. However, even with the excellent results obtained for the oxidation of sulfur compound, the iron/molybdenum oxide was solubilized and changed the color at the end of reaction (Figure 6). Furthermore it is important to highlight that the 20 mg of the

mixed oxide employed represents a much larger metals amount than that employed in the tests with the Fe/Mo catalysts.

The oxidation reaction reached its maximum in the first 60 minutes, then, there was stabilization and the removal rate remained practically the same until the monitored time (420 min). This shows that the mixed oxide has a low induction time than observed for the catalysts. Also, with the solubilization of the mixed oxide at the end of this reaction it cannot be recovered and reused. This factor may be indicative of a homogeneous system, with solubilization of the active phases in the reaction medium.

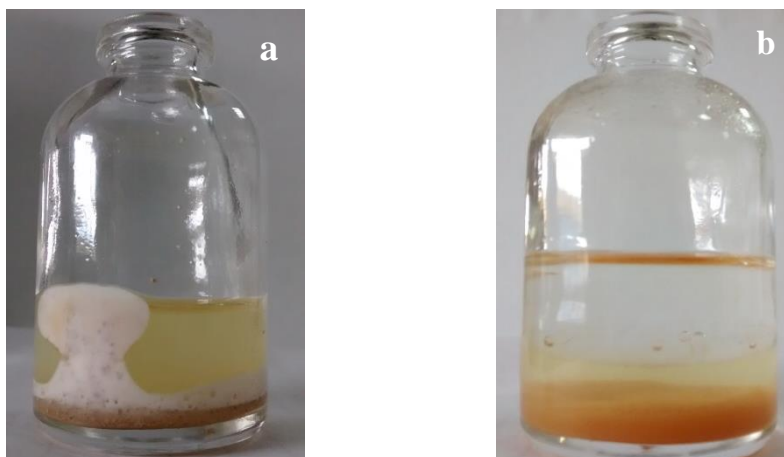


Figure 6. Mixed oxide of iron and molybdenum (Fe/Mo) images: (a) at the beginning (0 min) and (b) at the end (420 min) of the reaction in the presence of the oxidant mixture $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH}$.

Thus, the impregnation of the oxide Fe/Mo over the AIPILC support can lead to a truly heterogeneous catalyst easily separated from the reaction medium, with regenerated active sites which allows its reuse during several cycles in oxidation processes. Several authors have successfully employed the impregnation of active phases onto different supports (Long et al, 2014; Shojaei

et al, 2014; Wang et al, 2014; Achma et al, 2012) for the obtention of heterogeneous catalysts.

In Figure 7, the chromatograms obtained for DBT oxidation are presented, employing the three different catalysts, after 240 minutes of reaction. At this time, the greater efficiency comparing the catalysts was achieved by Fe/Mo-APILC10%, which removed around 80% of DBT, almost reaching the removal capacity obtained by Fe/Mo. Not only the removal of DBT was observed, but also the oxidation process that resulted in the sulfonated form of dibenzothiophene (DBTO₂) (Figure 8), which appears in the chromatograms (Figure 7), with a retention time around 14 minutes. This indicates that the process of oxidative desulfurization occurred with efficiency in presence of the oxidation mixture H₂O₂:HCOOH. Other authors studied S-contaminantes oxidation with heterogeneous catalysts, and they have also detected the sulfone or sulfoxide formation (Oliveira et al, 2014; Song et al, 2013; Souza et al, 2009).

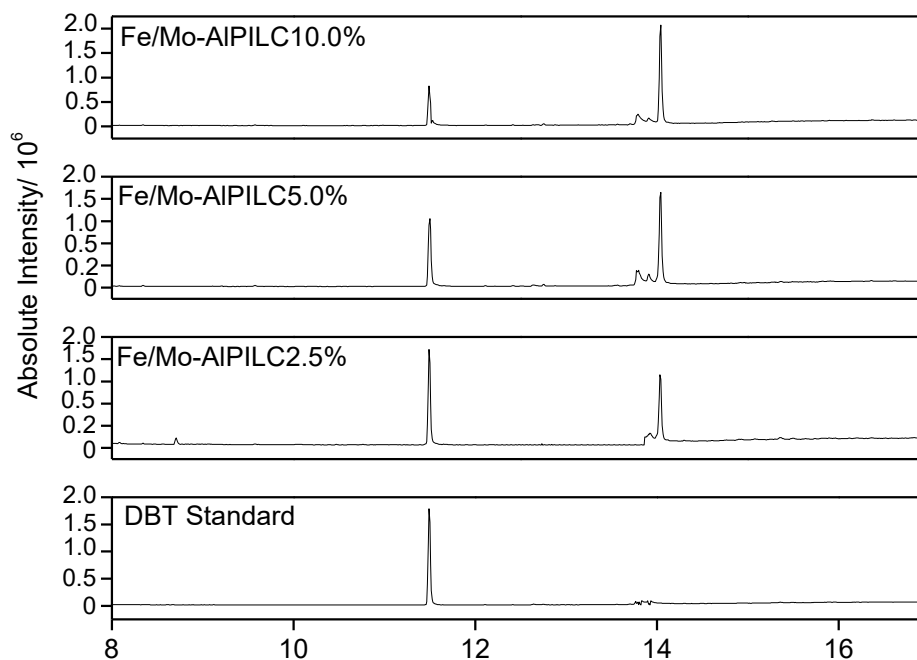


Figure 7. Chromatograms obtained for the standard DBT 50 mgL^{-1} , and the reaction products with different Fe/Mo-Al AIPILCx% catalysts after 240 minutes. Reaction conditions: temperature $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, atmospheric pressure, DBT initial concentration = 50 mgL^{-1} , $m_{\text{catalyst}} = 10 \text{ mg}$, 0.01 mL oxidant mixture $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH}$.

The Figure 8 shows the scheme proposed for DBT oxidation, using the mixture $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH}$ under the action of catalysts. The use of formic acid was very important once it helps to stabilize the reaction medium, providing a reduced hydrogen peroxide self-decomposition. Besides, the HCOOH reacts with H_2O_2 forming the peracid molecule (HCOOOH) (Shojaei et al, 2014) (Figure 8). The peracid group is responsible for the activation of the catalyst surface, enriching it with peroxy groups (O-O), which are highly reactive. According with Shojaei and collaborators (2014), the presence of the metal is essential in the formation and stabilization of peroxy-metal type species on the

catalyst surface (Shojaei et al, 2014; Trakarnpruk e Rujiraworawut, 2009; Maciuca et al, 2008). The electrons are withdrawn from the peroxy moiety, increasing the electrophilic character of the peroxidic oxygens. The mechanism follows with the nucleophilic attack of the active catalyst on DBT molecule forming the corresponding sulfone (DBTO₂).

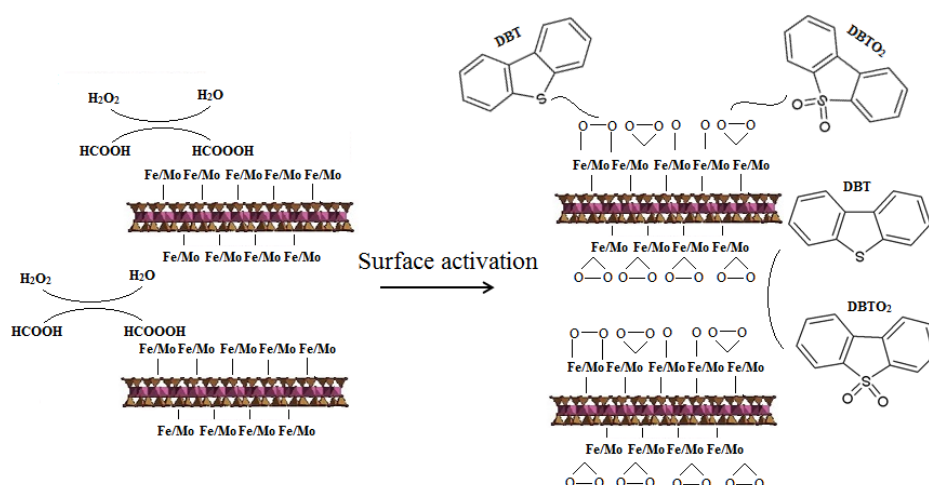


Figure 8. Schematic representation for dibenzothiophene (DBT) oxidation over Fe/Mo-AIPILCx% catalysts. Formation of oxidized molecule DBTO₂.

Another relevant factor that be considered in the case Fe containing catalysts is that the iron in oxidation state 3+ is known to have Lewis acidity, being able to strongly attract some electron pairs (Banković et al, 2012). The value of electron density of the DBT molecule is 5.758 (Wang et al, 2014), which is considered a high value compared to other sulfur-containing molecules present in fossil fuels. Thus, the success of oxidation of DBT using catalysts containing Fe³⁺, can be attributed to the strong attraction of the DBT molecules to the inside and the surface of the catalysts, which facilitates the attack of the

peroxo group. This type of attraction results in the formation of coordinate bonds, between incorporated Fe^{3+} and the electrons pairs available in DBT (Chen et al, 2014). A large capacity for degradation as a result of this type of attraction among Fe (III) and contaminant molecules with pairs of electrons available was previously reported (Banković et al, 2012; Song et al, 2007).

In the case of Fe/Mo-AIPILC catalysts, there is also the contribution of the support in the DBT oxidation process, as described in a previous work (Wang et al, 2014). The aluminum pillared clay is known to possess high Lewis acidity, due to the Al_2O_3 pillars, which also provides the ability of attracting slightly basic compounds such as DBT (Seredych et al, 2012). Adding to the attraction of iron phases, highly dispersed on the support (inside and on the surface), combined with that attraction exercised by the pillared material, it is observed as a result a great capacity for S-compound oxidation by the catalyst with higher iron content Fe/Mo-AIPILC10.0% (Figura 7). When it is attracted and coordinated to iron atoms, the DBT molecule is more exposed to be attacked by the peroxo-metal group formed in catalysts by the reaction between H_2O_2 and HCOOH (Figure 8).

After reaction, occurs the formation of the corresponding sulfone, the polar molecule DBTO_2 , which does not exhibit interaction with the polar reaction medium formed by the simulated fuel. Since there was no extraction of the product formed, the DBTO_2 molecule remains in the reaction medium, and it was verified in the chromatograms obtained during the analyses.

The catalysts were tested for their possibility of reuse and the results are expressed in Figure 9. At the end of each cycle of reaction (420 minutes), the catalysts were separated by centrifugation and tested again with fresh aliquots of DBT 50 mgL^{-1} and the oxidant mixture $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH}$. The reuse cycles were performed for subsequent 420 minutes, when the aliquots were injected into the

GC/MS and the DBT removal rate was calculated by the equation shown in subsection 2.4.

It is possible to observe that in the first three cycles the catalysts showed a very similar efficiency to that observed in the first use, except Fe/Mo-AIPILC2.5% which showed an activity decrease in the second cycle. Starting from the third cycle, there was a reduction in the DBT removal capacity of the catalysts. Similar behaviors were observed in previous studies using different materials (Aguiar et al, 2014; Chen et al, 2014; Loureçon et al, 2014).

The oxidative desulfurization process employing the different catalysts of Fe/Mo-AIPILC passes through the attraction of the S-contaminant and activation of the catalysts with the formation of peroxy groups. Thereby the decrease in activity was attributed to the output of Fe and Mo present in the catalysts structure, since all the catalytic activity was provided by those two metals.

The output of the metals can lead to a homogeneous process. Thus leaching tests were performed to verify the activity of the solution with the Fe and Mo output. New rates of DBT were added to the supernatant liquid after 420 minutes of reaction. The percentage reductions in DBT as well as formation of sulfone were not evidenced.

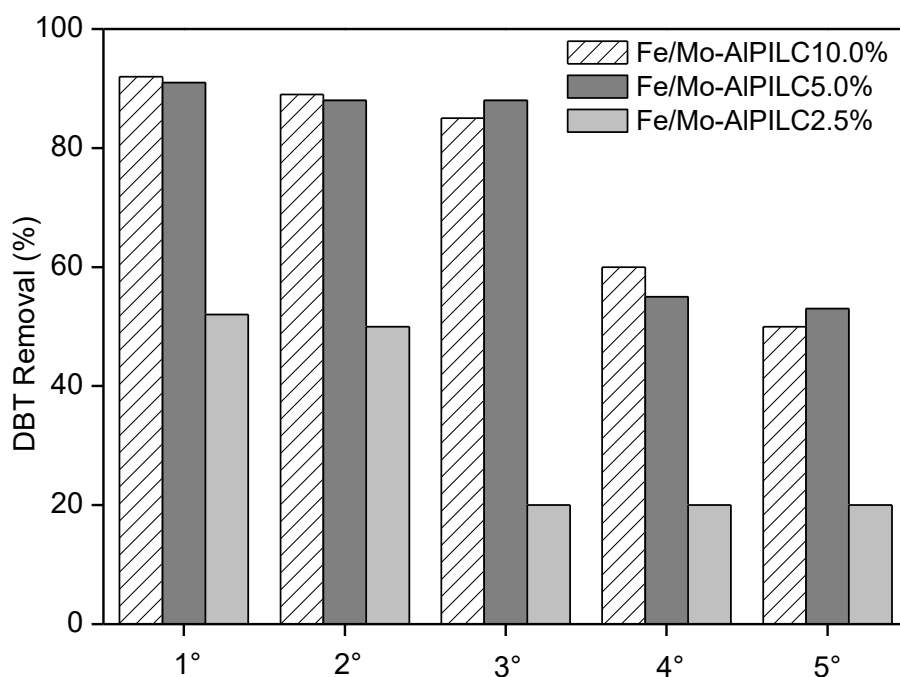


Figure 9. Performance of catalysts Fe/Mo-AIPILCx%. Recovery and reuse for five consecutive cycles.

In this way to understand the decrease in activity after five cycles of oxidation reactions, the catalyst surface was analyzed by SEM / EDS. The distributions corresponding to the elements iron (Figure 10 a and b) and molybdenum (Figure 10 c and d) on the catalyst Fe/Mo-AIPILC10% surface before any oxidation reaction and after the last cycle of oxidation are both presented in Figure 10.

Regarding to the iron distributed on the catalyst surface, there was a slight decrease after four reaction cycles while, for molybdenum, a greater decrease was observed. This indicates that, after the reactions, the metals that were dispersed on the catalyst go out for the solution in inactive form.

The iron and molybdenum performed a primordial role in DBT oxidation, mainly because the oxidation process involves the formation of peroxy active group on the metal-containing catalyst surface (Figure 8). When the proportion of these metals on the surface decreases a lower activity is viewed in the same reaction time, probably because the formation of peroxy groups is compromised. Thus, became evident the great importance of dispersing the mixed oxide on the support surface.

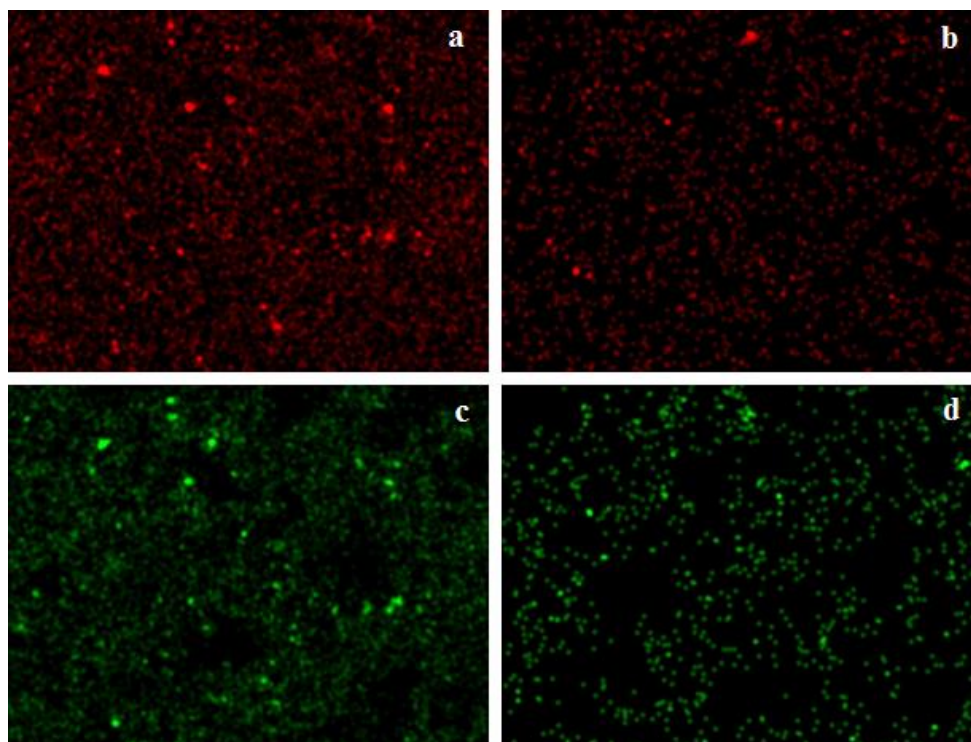


Figure 10. Images of the catalyst Fe/Mo-AlPILC10.0%, distribution of the elements: iron and molybdenum before the reactions (a) and (c), and after 420 minutes of reaction (c) and (d).

The catalysts were separated from the reaction medium by centrifugation and employed in new oxidation reactions without any prior

treatment, resulting in metals leaching and decreased activity. Therefore, those catalysts could be reused with the same efficiency for oxidation of DBT materials if reactivated by heating under inert atmosphere, as done during the synthesis process, avoiding the metals output. New tests with real fuels may be performed to investigate the behavior of the catalysts.

4. Conclusions

The synthesized catalysts showed good efficiency for oxidation of the sulfur-containing molecule dibenzothiophene (DBT). The improvement in activity was proportional to the increased amount of iron and molybdenum present in the catalyst. Considering that the mechanism of oxidative desulfurization employing Fe/Mo- $\text{AlPILC}_x\%$ catalysts starts with the attraction of S-contaminant molecule to the reactive surface of the materials, the greater amount of iron and molybdenum in the samples justifies the increased activity. The mechanism proposed in this work was based on the initial attraction of DBT by Fe^{3+} atoms and the aluminum pillars of the support, which act as Lewis acids. The results of characterization were useful to understand the changes proportionated by Fe and Mo insertion on AlPILC . The main changes were a slight decrease in the specific surface area (S_{BET}), increasing the amount of reducible phases evidenced by H_2 -TPR, increase of metal dispersed on the surface confirmed by SEM/EDS and the consequent increase in the capacity of oxidation of DBT. Tests with real fuels may be performed to investigate the behavior of the catalysts.

References

Achma RB, Ghorbel A, Dafinov A, Medina F. Synthesis of stable Cu-supported pillared clays for wet tyrosol oxidation with H₂O₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2012; 73:1524-1529.

Arcibar-Orozco JA, Rangel-Mendez JR, Bandosz TJ. Desulfurization of model diesel fuel on activated carbon modified with iron oxyhydroxide nanoparticles: Effect of tert-butylbenzene and naphthalene concentrations. *Energy and Fuels* 2013; 27:5380-5387.

Aznárez A, Korili SA, Gil A. The promoting effect of cerium on the characteristics and catalytic performance of palladium supported on alumina pillared clays for the combustion of propene. *Applied Catalysis A: General* 2014; 474:95-99.

Bakar W, Ali R, Kadir AAA, Mokhtar W. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel. *Fuel Processing Technology* 2012; 101:78-84.

Bardania H, Raheb J, Mohammad-Beigi H, Rasekh B, Arpanaei A. Desulfurization activity and reusability of magnetite nanoparticle-coated *Rhodococcus erythropolis* FMF and *R. erythropolis* IGTS8 bacterial cells. *Biotechnology and Applied Biochemistry* 2013; 60:323-329.

Cedeño-Caero L, Gomez-Bernal H, Fraustro-Cuevas A, Guerra-Gomez HD, Cuevas-Garcia R. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catalysis Today* 2008; 133-135: 244-254.

Chen B-B, Zhu X-B, Crocker M, Wang Y, Shi C. FeO_x-supported gold catalysts for catalytic removal of formaldehyde at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014; 154-155:73-81.

Chen S, Lu W, Yao Y, Chen H, Chen W. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen catalyzed by carbon fiber supported iron phthalocyanine. *Reac Kinet Mech Cat*, 111 (2014), 535-547.

Dana K, Das S, Das SK. Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004; 24:3169-3175.

Fillipis PD, Scarsella M, Verdone N. Oxidative desulfurization I: peroxyformic acid oxidation of benzothiophene and dibenzothiophene. *Ind Eng Chem Res* 2010; 49:4594-4600.

Gaudino C, Carnaroglio E, Boffa D, Cravotto L, Nunes MAG, Dressler VL, Flores EMM. Efficient H₂O₂/CH₃COOH oxidative desulfurization/denitration of liquid fuels in sonochemical flow-reactors. *Ultrasonics Sonochemistry* 2014; 21:283-288.

Gu Q, Zhu W, Xun S, Chang Y, Xiong J, Zhang M. Preparation of highly dispersed tungsten species within mesoporous silica by ionic liquid and their enhanced catalytic activity for oxidative desulfurization. *Fuel* 2014; 117:667-73.

Gutiérrez OY, Valencia D, Fuentes GA, Klimova T. Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO₂ species: synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization. *J Catal* 2007; 249(2):140-53.

Han X, Wang A, Wang X, Li X, Wang Y, Hu Y. Catalytic performance of P-modified $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ in oxidative desulfurization by cumene hydroperoxide. *Catalysis Communications* 2013; 42:6-9.

Javadli R, de Klerk A. Desulfurization of Heavy Oil–Oxidative Desulfurization (ODS) As Potential Upgrading Pathway for Oil Sands Derived Bitumen. *Energy Fuels* 2011;26:594-602.

Jiang C, Wang J, Wang S, Wang X, Huo M. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with dioxygen and reverse micellar peroxotitanium under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011; 106:343-349.

Liu FD, He H. Structure-Activity Relationship of Iron Titanate Catalysts in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 . *Journal of Physical Chemistry C* 2010; 114(40):16929-16936.

Liu S, Wang B, Cui B, Sun L. Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe (VI) systems. *Fuel* 2008; 87:422-428.

Liu Y, Yang B, Li S. Process simulation based on experimental investigations for 3-Methylthiophene alkylation with isobutylene in a reactive distillation column. *Ind Eng Chem Res* 2012; 51:9803-9811.

Long Z, Yang C, Zeng G, Peng L, Dai C, He H. Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene using catalyst of tungsten supported on resin D152. *Fuel* 2014; 130:15-24.

Long Z, Yang C, Zeng G, Peng L, Dai C, He H. Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene using catalyst of tungsten supported on resin D152. *Fuel* 2014; 130:19-24.

Lorençon E, Alves DCB, Krambrock K, Ávila ES, Resende RR, Ferlauto AS Lago RM. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes. *Fuel* 2014; 132:53-61.

Kerr PF, Thomas AW, Langer AM. The nature and synthesis of ferrimolybdate. *The American mineralogist* 1963; 48: 14-32.

Ma C, Dai B, Liu P, Zhou N, Shi A, Ban L, Chen H. Deep oxidative desulfurization of model fuel using ozone generated by dielectric barrier discharge plasma combined with ionic liquid extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2014; 20:2769-2774.

Ma CH, Dai B, Xu CX, Liu P, Qi LL, Ban LL. Deep oxidative desulfurization of model fuel via dielectric barrier discharge plasma oxidation using MnO_2 catalysts and combination of ionic liquid extraction. *Catal. Today* 2013; 211:84-89.

Maciucă AL, Ciocan CE, Dumitriu E, Fajula F, Hulea V. V-, Mo- and W-containing layered double hydroxides as effective catalysts for mild oxidation of thioethers and thiophenes with H_2O_2 . *Catalysis Today* 2008; 138:33-37.

McNamara ND, Neumann GT, Masko ET, Urban JA, Hicks JC. Catalytic performance and stability of (V) MIL-47 and (Ti) MIL-125 in the oxidative

desulfurization of heterocyclic aromatic sulfur compounds. *Journal of Catalysis* 2013; 305:217-226.

Mojović Z, Banković P, Milutinović-Nikolić A, Nedić B, Jovanović D. Co-aluminosilicate based electrodes. *Appl. Clay Sci.* 2010; 48:179-184.

Muradov N, Ramasamy K, Linkous C, Huang C, Adebisi I, Smith F, T-Raissi A, Stevens J. Combined pre-reforming-desulfurization of high-sulfur fuels for distributed hydrogen applications *Fuel* 2010; 89:1221-1229.

Oliveira AAS, Teixeira IF, Christofani T, Tristão JC, Guimarães IR, Moura FCC. Biphase oxidation reactions promoted by amphiphilic catalysts based on red mud residue. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014; 44:144-151.

Seredych M, Wu CT, Brender P, Ania CO, Vix-Guterl C, Bandosz TJ. Role of phosphorus in carbon matrix in desulfurization of diesel fuel using adsorption process. *Fuel* 2012; 92:318-326.

Shojaei AF, Rezvani MA, Loghmani MH. Comparative study on oxidation desulfurization of actual gas oil and model sulfur compounds with hydrogen peroxide promoted by formic acid: Synthesis and characterization of vanadium containing polyoxometalate supported on anatase crushed nanoleaf. *Fuel Processing Technology* 2014; 118:1-6.

Souza WF, Guimarães IR, Guerrero MC, Oliveira LCA. Catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel. *Applied Catalysis A: General* 2009; 360:205-209.

Tang L, Luo G, Zhu M, Kang L, Dai B. Preparation, characterization and catalytic performance of HPW-TUD-1 catalyst on oxidative desulfurization. *J. Ind. Eng. Chem* 2013; 19:620-626.

Tireli AA, Marcos FCF, Oliveira LF, Guimarães IR, Guerreiro MC, Silva JP. Influence of magnetic field on the Adsorption of organic compound by clays modified with iron. *Applied Clay Science* 2014; 97-98:1-7.

Trakarnpruk W, Rujiraworawut K. Oxidative desulfurization of gas oil by polyoxometalates catalysts. *Fuel Processing Technology* 2009; 90:411-414.

Vicente MA, Belver C, Trujillano R, Rives V, Álvarez AC, Lambert J-F, Korili SA, Gandía LM, Gil A. Preparation and characterisation of Mn- and Co-supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn- and Co-complexes. *Applied Catalysis A: General* 2004; 267:47-58.

Wang D, Liu N, Zhang J, Zhao X, Zhang W, Zhang M. Oxidative desulfurization using ordered mesoporous silicas as catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2014; 393:47-55.

Wu H, Duan A, Zhao Z, Qi D, Li J, Liu B, Jiang G, Liu J, Wei Y, Zhang X. Preparation of NiMo/KIT-6 hydrodesulfurization catalysts with tunable sulfidation and dispersion degrees of active phase by addition of citric acid as chelating agent. *Fuel* 2014; 130:203-210.

Yang L, Li J, Yuan X, Shen J, Qi Y. One step non-hydrodesulfurization of fuel oil: Catalyzed oxidation adsorption desulfurization over HPWA-SBA-15. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007; 262:114-118.

Zepeda T, Pawelec B, León J, Reyes J, Olivas A. Effect of gallium loading on the hydrodesulfurization activity of unsupported Ga₂S₃/WS₂ catalysts *Applied Catalysis B: Environmental* 2012; 111-112:10-19.

Zhang T, Liu J, Wang D, Zhao Z, Wei Y, Cheng K, Jiang G, Duan A. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over HZSM-5-supported Fe–Cu nanocomposite catalysts: The Fe–Cu bimetallic effect. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014; 148-149:520-531.

Zhang T, Liu J, Wang D, Zhao Z, Wei Y, Cheng K, Jiang G, Duan, A. Preparation of NiMo/KIT-6 hydrodesulfurization catalysts with tunable sulfidation and dispersion degrees of active phase by addition of citric acid as chelating agent. *Fuel* 2014; 130:203-210.

ARTIGO 3

**ADSORÇÃO REATIVA DE DIBENZOTIOFENO (DBT) SOBRE
ARGILAS MODIFICADAS COM ALUMÍNIO[#]**

Aline Auxiliadora Tireli^a, Júlio César de Souza Terra^a, Iara do Rosário
Guimarães^a, Mário César Guerreiro^a, Sarah Silva Brum^b

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras- MG,
37200000, Brasil

^bInstituto de química - Universidade estadual de Brasília, 70000-000, Brasília,
Distrito Federal

[#]Versão preliminar. Artigo escrito nas normas da revista *Applied Clay Science*.

ABSTRACT

Contamination of fossil fuels with sulfur containing molecules is a problem receiving increasing attention. In this work the chemical pillaring procedure was employed in order to obtain a more efficient material for removing S-contaminant molecules of the diesel. The dibenzothiophene (DBT) was employed as model. Two heat treatments were evaluated for modified clay obtained: *i*) under flowing nitrogen, resulting in increased specific surface area and basal spacing (AIPILC), and *ii*) calcination without gas flow, resulting in a slight increase in their specific area and disruption of the original structure characteristic of layered materials (AICALC). The modified materials were characterized by: infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption at 77K and temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD). The tests showed a large adsorption capacity of the modified clays for DBT removal. Already in the first four hours of the adsorption study, appeared in AIPILC chromatogram the sulfone (DTBO₂) resulting from oxidation of DBT, suggesting that besides adsorption another chemical process occurred on the surface of the material, this process is known as reactive adsorption. This process was also detected for other tested materials, but with lower intensity for the calcined material and raw montmorillonite.

Keywords: Clays; Adsorption; Desulfurization; Dibenzothiophene

1. Introdução

A dessulfurização de óleos combustíveis de origem fóssil para uso em meios de transporte tornou-se um importante objeto de pesquisa, uma vez que as regulamentações e especificações se tornam cada vez mais rígidas no que se refere à quantidade de enxofre (Shojaei et al, 2014; Zhang et al, 2013). Na tentativa de diminuir as emissões de S-poluentes para atmosfera a partir da queima destes combustíveis, novas legislações implicam na redução do limite máximo de enxofre.

Atualmente o tratamento dado a frações do petróleo para redução dos níveis de enxofre é a hidrodessulfurização (conhecido como HDS). Neste sistema são necessárias altas temperaturas e pressões de hidrogênio (Mambrini et al, 2014; McNamara et al, 2013). O processo HDS apresenta resultados satisfatórios para um grupo de moléculas, mas não mantém sua eficiência na remoção de certos compostos com caráter refratário. Nestes casos, para remoção de enxofre a níveis permitidos são exigidas condições mais extremas de operação. Dessa maneira, processos alternativos, que sejam eficientes em condições mais brandas e demandem menor custo para remoção dos organossulfurados vêm sendo estudados (Zhang et al, 2013). Os processos que tem apresentado melhores resultados são a biodessulfurização (Song et al, 2013), a dessulfurização oxidativa (ODS) (Loreçon et al, 2014; Ma et al, 2014) e processos de adsorção (Hou et al, 2014; Seredych et al, 2012).

A adsorção é um processo largamente empregado para separação de contaminantes, a grande vantagem é que além do baixo custo, acontece de forma espontânea não exigindo nenhuma condição extrema (Ren et al, 2014; Fan et al, 2014). A principal desvantagem apontada frequentemente é o fato que, neste processo, a molécula problema apenas troca de fase, passando para o adsorvente.

Os inconvenientes atribuídos à adsorção podem ser superados ao se implantar uma nova classe de processos conhecidos como separação reativa. Estes processos envolvem o acoplamento de uma reação química a uma separação física em um único passo (Sharma et al, 2013). Entre os diversos tipos de separação reativa, o que mais vem se destacando é a chamada Adsorção Reativa, que une o processo de adsorção a transformação química do adsorvato em uma única etapa. Trabalhos anteriores empregaram com sucesso a adsorção reativa para transformação e remoção de diferentes tipos de moléculas como organossulfurados (Hou et al, 2014; Wu et al, 2014; Arcibar-Orozco et al, 2013; Xiao et al, 2013), poluentes (Jiang et al, 2011), corantes (Nogueira et al, 2009), fármacos (Ania et al, 2011), entre outros.

A adsorção reativa para dessulfurização (RADS) é uma técnica bastante estudada para remoção de S-compostos pela reação do enxofre com metais presentes na superfície do adsorvente, formando sulfeto metálico e liberando a porção hidrocarboneto restante (Zhang et al, 2013; Brunet et al, 2005). Neste caso, materiais a base de sílica (20 a 60%), alumina (5 a 15%), óxidos de zinco (15 a 60%) e níquel ou cobre (diferentes porcentagens), foram largamente estudados são empregados em escala industrial (Zhang et al, 2013; Huang et al, 2010; Bezverkhyy et al, 2008). Neste processo são exigidas altas temperaturas (em torno de 400°C) e pressões de hidrogênio, o que aumenta o custo geral do processo. Considerando estes parâmetros necessários ao bom desenvolvimento da reação novos materiais são testados com o propósito de diminuir o custo geral do processo RADS. Estes materiais devem apresentar grande capacidade de adsorção e riqueza de superfície.

Argilas apresentam alta capacidade para adsorção, sendo conhecidas como filtradoras naturais. Isto se deve a complexidade de sua superfície, formada por sítios contendo oxigênio e regiões carregadas com cargas negativas ou positivas, dependendo da origem do material. As argilas pilarizadas (PILC)

têm alcançado um considerável interesse no seu uso como adsorventes (Gil et al, 2010; Bergaya et al, 2006), principalmente pelo aumento de área superficial e estabilidade térmica proporcionada por esta modificação. Tanto em sua forma natural como pilarizadas, as argilas são muito citadas em processos de adsorção, como compostos orgânicos (Yu e Yang, 2010), metais pesados (Ren et al, 2014; Fan et al, 2014; Djukić et al, 2013; Gupta e Battacharyya, 2012), corantes (Tireli et al, 2014; Auta e Hammed, 2013; Gunister et al, 2013).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi à modificação química de uma argila (montmorilonita) pelo processo de pilarização, avaliação da influência de diferentes atmosferas durante o tratamento térmico para obtenção do material pilarizado. E posterior estudo desses novos materiais quanto à sua capacidade de remoção da molécula sulfurada dibenzotiofeno (DBT).

2. Materiais e Métodos

2.1 Obtenção dos materiais

Foi utilizada uma montmorilonita sódica do tipo 2:1 como material precursor. Inicialmente foi preparado uma solução do oligômero de alumínio, obtido pela mistura de NaOH (Vetec) e $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) sob agitação vigorosa, até proporção OH/Al igual 2.2 (Vicente et al, 2004). Para inserção na estrutura da argila, a relação oligômero/argila empregada foi de 5,0 mmol/grama. O material foi separado por centrifugação, lavado com água destilada e seco em estufa a 60°C por 24 horas. Em seguida, este material foi dividido em duas partes que foram submetidas ao tratamento térmico de 25°C até 500°C (temperatura na qual permaneceu por 120 minutos) com taxas de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, modificando a atmosfera presente durante o aquecimento: *i*) uma porção recebeu fluxo de N_2 durante o tratamento térmico e ao final foi denominada **AIPILC**, *ii*) a outra porção foi calcinada, em forno aberto e sem nenhum fluxo de gás, recebeu o nome de **AICALC**.

2.2 Caracterizações

As argilas obtidas e a montmorilonita foram caracterizadas por meio de: difratometria de raios-X (DRX) pelo método do pó em equipamento Rigaku D/Max 2500 operando com radiação $\text{K}\alpha$ do Cobre (1,5406 nm), tensão de 45 kV, corrente de 30 A e ângulo de varredura 2θ de 4 a 50° . Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier em espectrômetro Digilab Excalibur com faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K em equipamento Autosorb-1 (Quantachrome), para esta análise as amostras foram previamente

degaseificadas a 200°C por 6 horas. A área superficial específica e distribuição de poros foram obtidas através das equações BET e BJH, respectivamente. Os perfis de termodessorção programada de amônia (TPD) foram obtidos em um equipamento Chembet 3000 (Quantachrome) de 100 a 600°C, com taxa de aquecimento de 20°C/minuto em atmosfera de nitrogênio.

2.3 Testes de remoção do DBT

A fim de estudar a capacidade de adsorção em fase líquida um modelo de combustível foi criado. Os modelos preparados em cicloexano continham 50 mgL⁻¹ da molécula sulfurada dibenzotiofeno (DBT). Os testes de adsorção foram realizados com uma alíquota de 20 mL da solução de DBT e 20 mg de cada material (Montmorilonita, AIPILC e AICALC), em um reator de vidro, com agitação vigorosa, pressão e temperatura ambiente (1,0 atm, 25°C). Em intervalos de tempo pré-determinados (1 a 7 horas), uma alíquota do sobrenadante foi retirada e analisada por cromatografia gasosa. A análise foi realizada com coluna DB-5 (30 m x 25 mm x 25 µm), hélio como gás de arraste, com fluxo de 3,0 mLmin⁻¹, rampa de aquecimento 60°C por 1 minuto, aquecendo 15°C minuto até 270°C por dez minutos.

Os testes de reuso do catalisador foram conduzidos nas mesmas condições citadas para o sistema de adsorção, com o adicional de uma alíquota de 0,2 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v).

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterizações dos adsorventes

Os perfis de difração dos materiais modificados e da argila natural são apresentados na Fig 1. O difratograma da argila exibiu um perfil típico de uma montmorilonita, com uma intensa reflexão em torno de $2\theta = 7^\circ$ referente ao espaçamento basal d_{001} (1,26 nm). Podem ser observadas outras difrações associadas à estrutura cristalina da montmorilonita ($2\theta = 22, 40$ e 42°). A presença de minerais associados comumente detectados em montmorilonitas também foram observados, sendo estes o quartzo ($2\theta = 31^\circ$) e feldspato ($2\theta = 30^\circ$) (Ayodele et al, 2012; Bergaya et al, 2006; Dana et al, 2004).

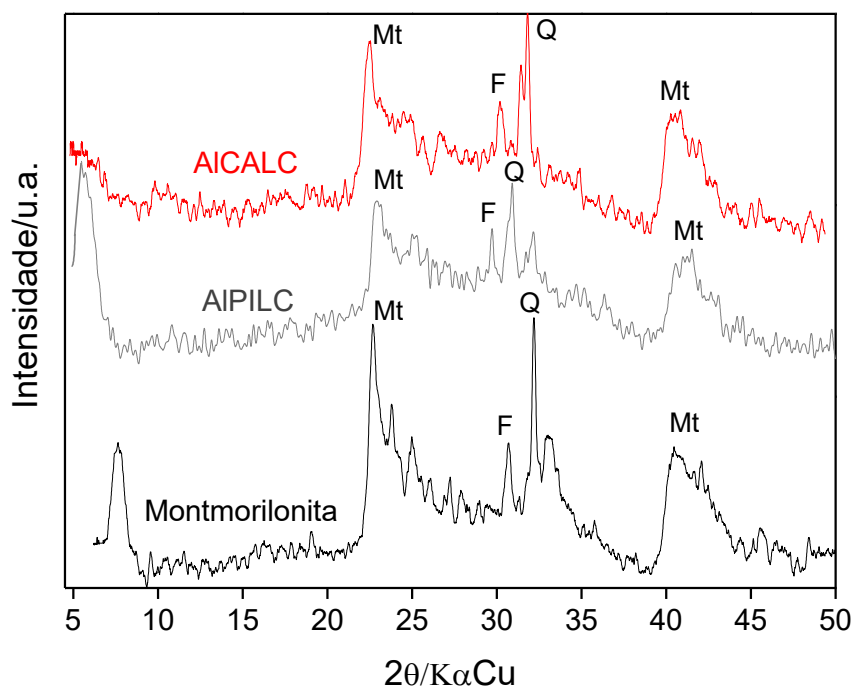


Fig 1. Difratogramas de raios-X da montmorilonita, AIPILC e AICALC. Mt = montmorilonita, Q = quartzo, F = feldspato.

Os materiais modificados apresentaram perfis de difração semelhantes ao do material de partida, mesmo depois da inserção de alumínio. O material que foi submetido ao tratamento térmico com fluxo de N_2 (AIPILC) apresentou uma reflexão em torno de $2\theta = 5^\circ$ relacionada ao espaçamento basal de 1,76 nm, calculado pela equação de Bragg. Esta reflexão comprova que o processo de pilarização ocorreu com sucesso, e já foi relatada por outros autores para argilas pilarizadas com Al (Banković et al, 2012; Catrinescu et al, 2012). A amostra que foi calcinada a forno aberto (AICALC) não apresentou uma reflexão bem definida referente ao espaço basal. Além disso, um pequeno ombro em torno de $2\theta = 10^\circ$ pode ser um indicativo de que uma parte da estrutura sofreu colapso (Catrinescu et al, 2012; Bergaya et al, 2006), perdendo sua organização em forma de camadas. Durante o processo de pilarização, o tratamento térmico é uma etapa muito importante, uma vez que é durante este que ocorre a transformação do oligômero em seus pilares óxidos correspondentes (Gil et al, 2011). Sendo assim, a calcinação que foi o tratamento térmico menos controlado resultou em um colapso da estrutura original, como já observado em trabalhos prévios (Tireli et al, 2014).

Pelos dados mostrados nos espectros vibracionais (Fig 2) observa-se uma forte redução na intensidade das bandas em torno de 3600 e 3400 cm^{-1} , referentes respectivamente ao estiramento de grupos OH constituintes da folha octaédrica da argila e estiramentos OH provenientes de água adsorvida sob a superfície (Chen et al, 2014). A redução desta banda é esperada após o tratamento térmico devido à saída de moléculas de água. Em 1640 cm^{-1} a banda também é referente à presença de água adsorvida (Chen et al, 2014), e a diminuição desta nos materiais que sofreram tratamento térmico foi observada. Em 1043 cm^{-1} , a banda é referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O (Kurian e Babu, 2013; Tyagi et al, 2006).

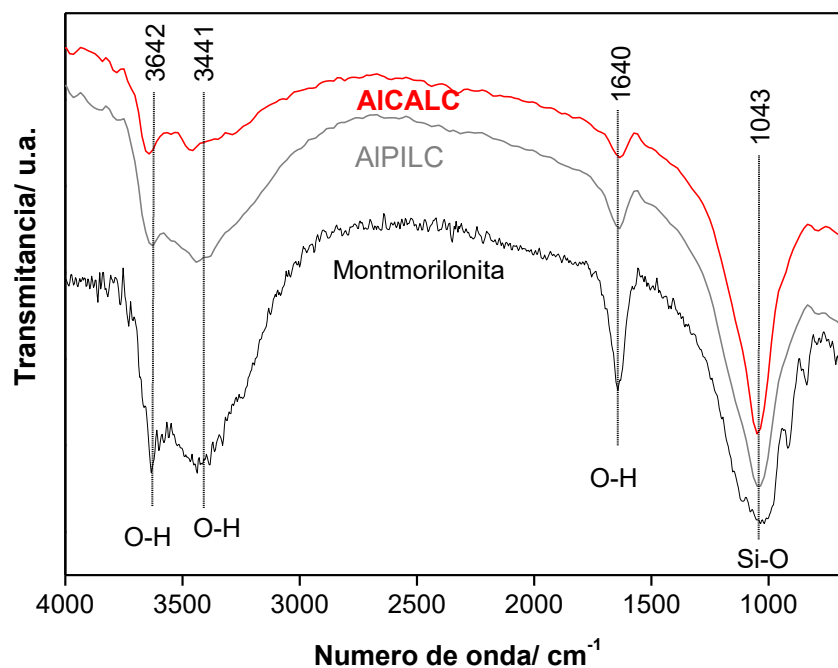


Fig 2. Espectros vibracionais na região do infravermelho: montmorilonita, AIPILC e AICALC.

Os perfis de termodessorção programada de amônia (NH_3 -TPD) (Fig 3) foram realizados para se estudar a quantidade e força dos diferentes sítios ácidos nos materiais. Estes resultados indicaram uma grande mudança no perfil de acidez dos materiais modificados em comparação ao material de partida, essa mudança foi causada pela criação de diferentes estruturas de alumínio no interior das argilas. O processo de pilarização é conhecido por gerar centros ácidos de Brønsted (próton doador) e de Lewis (receptor de par de elétrons) na região entre as camadas e superfície da argila. A natureza e a força dos centros ácidos dependem da argila de partida e do agente de pilarização (Mnasri e Frini-Srasra, 2013; Ding et al, 2001).

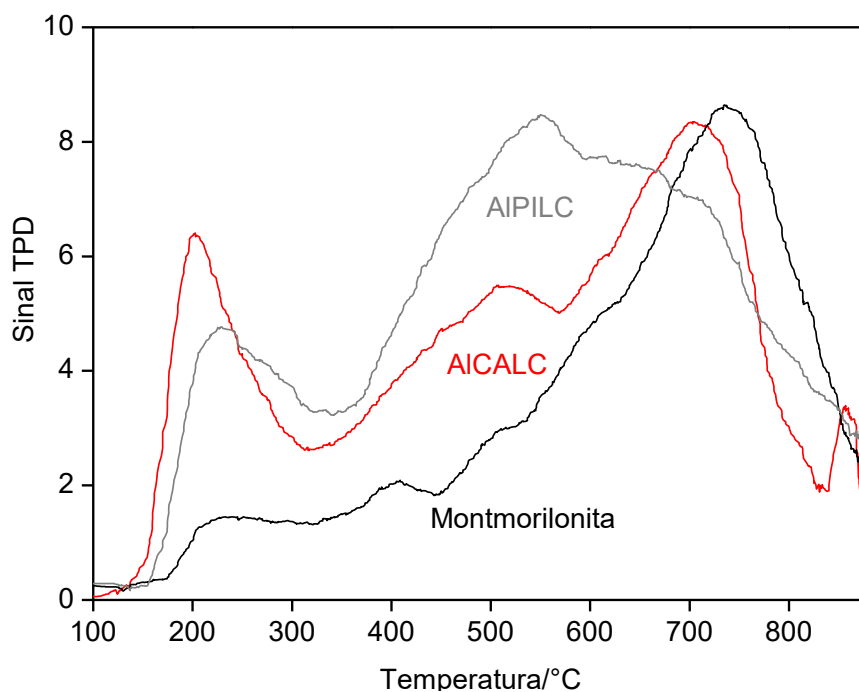


Fig 3. Perfis de Dessorção a temperatura programada (TPD): montmorilonita, AIPILC e AICALC.

A amônia que foi dessorvida em temperaturas mais baixas, em torno de 250 °C corresponde àquela que estava ligada a sítios considerados fracos. O pico centrado em torno de 500 °C corresponde a NH_3 fortemente adsorvida a sítios fortes de Bronsted (Zhang et al, 2014; Binitha e Sugunan, 2006). É possível observar (Fig 3) que a argila natural apresenta uma distribuição não homogênea de sítios ácidos, exibindo uma grande quantidade de sítios com elevada acidez e quase nenhuma de sítios fracos. Neste material a dessorção de amônia ocorreu predominantemente em altas temperaturas (a partir de 500°C). Por outro lado, os materiais que sofreram modificação com inserção de alumínio, passaram a exibir centros ácidos de Lewis, caracterizados por uma acidez menos intensa, com regiões de dessorção de amônia em temperaturas mais baixas, entre 200 e 500°C. A acidez de Lewis adquirida pelos materiais é atribuída à presença do

Al_2O_3 em forma de pilares em AIPILC, e disperso na superfície de AICALC. Essa mudança de comportamento mostra que, o tratamento realizado na montmorilonita para expansão das lamelas, não só conduziu a alterações significativas da estrutura do material, como também interferiu diretamente em propriedades físico-químicas, evidenciadas pela variação da força e quantidade dos centros ácidos.

As propriedades texturais dos materiais foram estudadas empregando a adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2) (Fig 4). Também foi avaliado por meio desta técnica o volume total e distribuição de tamanho de poros, medidos pelo método BJH enquanto a área superficial específica foi calculada por meio da equação BET.

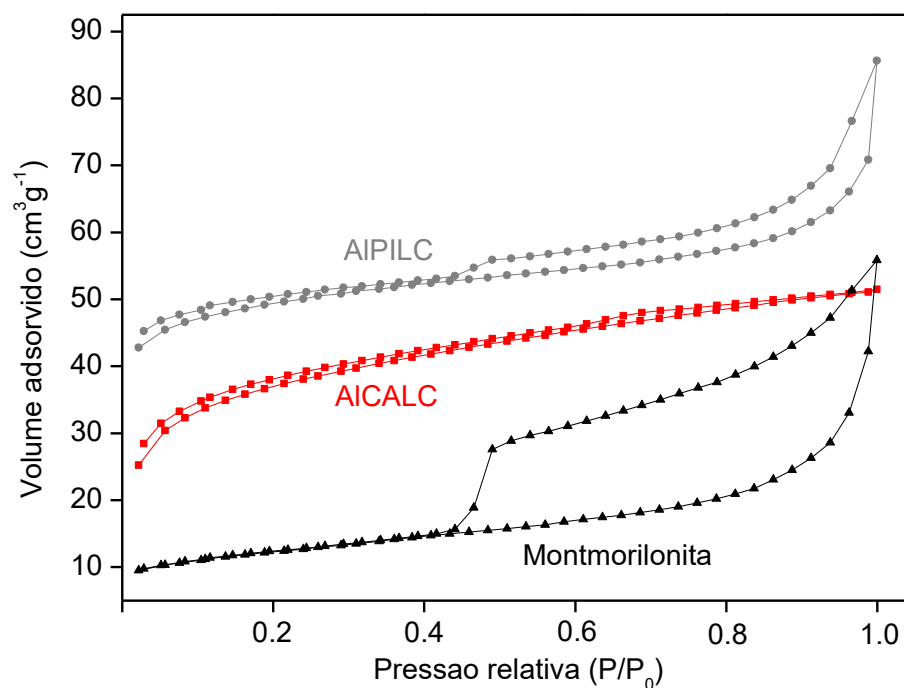


Fig 4. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 .

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para a montmorilonita e AIPILC são do tipo IV pela classificação IUPAC, exibindo histerese a altas pressões relativas, o que é característico de materiais mesoporosos (Rouquerol et al, 1999; Bergaya et al, 2006). A isoterma do material AICALC foi classificada como sendo do tipo I pela IUPAC não apresentando histerese. Neste tipo de isoterma a adsorção e dessorção acontecem nos mesmos valores de pressão relativa (P/P₀) indicando uma adsorção ocorrendo em monocamada, típica de materiais que contêm microporos (Rouquerol et al, 1999; Tao et al, 2003).

Tabela 1. Parâmetros de caracterização textural.

Material	S_{BET} (m²/g)	Largura média dos poros (nm)	V_{total} (cm³/g)
Montmorilonita	39.0	3.20	0.066
AICALC	107.1	2.19	0.191
AIPILC	212.7	1.91	0.223

Os valores de área superficial específica e volume de poros dos materiais estão apresentados na Tabela 1. É possível observar que a presença do alumínio altera as propriedades texturais da argila natural, aumentando a área superficial e o volume total de poros. AIPILC exibiu um grande aumento de área específica em relação à montmorilonita de partida. Resultados anteriores indicaram área de 177 m²/g para argilas pilarizadas com alumínio (Bankovic et al, 2012). Esses valores são bastante significativos, se comparados à área superficial específica da montmorilonita, o aumento desse parâmetro supera 170%. AICALC não teve suas camadas totalmente expandidas como esperado com o sucesso do processo de pilarização, com isso apresentou menores valores de área e volume de poros.

3.2 Adsorção de dibenzotiofeno (DBT)

Os testes de adsorção empregando as duas argilas modificadas com alumínio foram monitorados por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas, os resultados obtidos estão expressos na Fig 5.

Os melhores resultados de remoção do contaminante sulfurado foram obtidos para AIPILC (Fig 5), que também apresentou os maiores valores de área específica e volume de poros. Esse fato associado a suas propriedades ácidas adquiridas por estar relacionado à maior atividade deste material. De acordo com Seredych e colaboradores (2012), algumas espécies podem apresentar uma força ácida, como é reconhecido nos óxidos de alumínio, que atraem de forma considerável, compostos ligeiramente básicos como o dibenzotiofeno. Assim, as moléculas de DBT são forte e seletivamente adsorvidas na superfície do material com propriedades ácidas. Como foi mostrado pelo perfil de termodessorção programada de NH_3 (Fig 3), AIPILC tem grande presença de centros ácidos fracos e fortes. Os outros materiais também foram capazes de adsorver a molécula de DBT, com menor intensidade. AICALC e a montmorilonita, mesmo apresentando sítios ácidos, não foram tão eficientes, isso pode ser relacionado a menor área superficial específica apresentada por estes materiais.

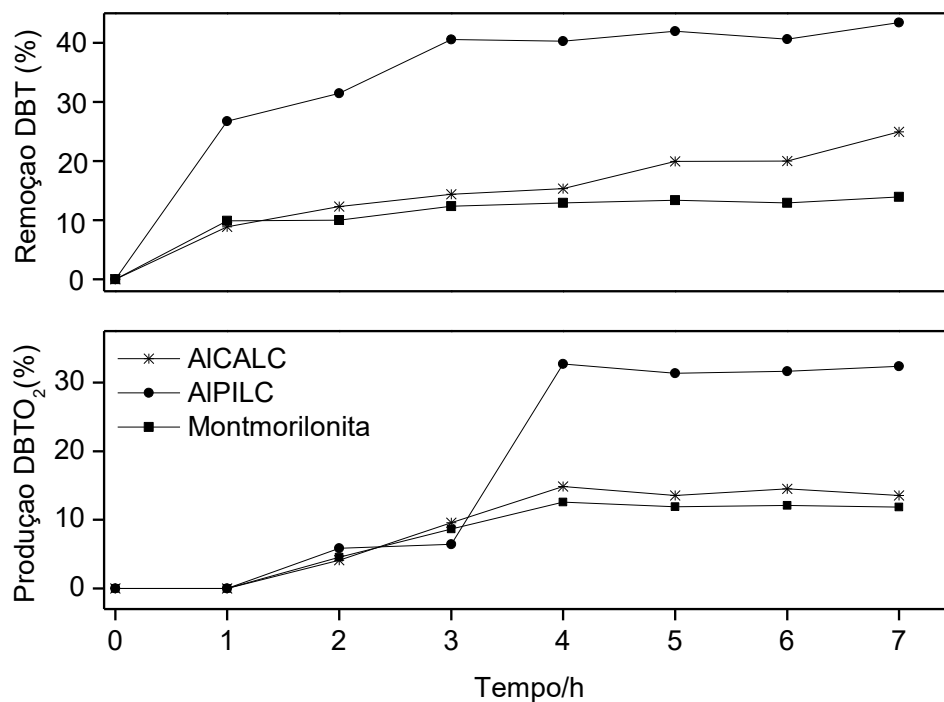


Fig 5. Porcentagens de remoção do dibenzotiofeno (DBT) empregando AIPILC, AICALC e a montmorilonita. Produção de dibenzotiofeno sulfonado (DBTO₂) pelo processo de adsorção reativa.

Cabe ressaltar ainda que, de acordo com dados de Song e colaboradores (2013) a presença da acidez de Lewis, sobretudo em sólidos particulados aplicados a processos de dessulfurização adsortiva, mostrou-se diretamente relacionada a um aumento na eficiência do sistema. Assim, a maior atividade da AIPILC pode estar diretamente relacionada à presença de sítios ácidos de Lewis formada nos espaços interlamelares e superfície deste material. Esses sítios ficaram mais expostos no material pilarizado, no qual os pilares de alumínio passaram a manter mais afastadas as lamelas que constituem a argila.

Durante a evolução do processo de adsorção empregando as argilas, foi verificado nos cromatogramas, a presença de outro pico (com tempo de retenção

em torno de 15 minutos), que é referente à presença da molécula sulfonada DBTO_2 (Fig 6), formada pela oxidação do DBT, este pico se intensificou a partir do tempo de 4 horas de contato. A presença da forma sulfonada indicou que, um processo de oxidação ocorreu ao mesmo tempo em que a adsorção sob a superfície das argilas, este processo é chamado Adsorção Reativa, e trabalhos anteriores já relataram transformações de diversos tipos de moléculas por este processo (Yunqi et al, 2013; Seredych et al, 2012; Seredych e Bandosz, 2011).

As argilas apresentam naturalmente diversos sítios contendo oxigênio entre suas camadas e em sua superfície (Fig 6), estes ficam ainda mais expostos após o processo de expansão das camadas. Considerando que Zou e co-autores (2006) e Seredych e co-autores (2010) já relataram em estudos prévios que, átomos de oxigênio quimissorvidos na superfície podem participar efetivamente de reações de oxidação. O desenvolvimento do processo de adsorção reativa sob a superfície da argila se torna compreensível, principalmente em AlPILC que, com as camadas expandidas pela pilarização, disponibiliza maior quantidade de sítios para oxidação.

Mesmo que os materiais possuam superfícies semelhantes, os perfis de adsorção reativa foram diferentes, mostrando que não somente a superfície contendo oxigênio é a responsável pela oxidação. Deve se considerar o importante papel da acidez no processo de adsorção reativa. Os centros ácidos estão diretamente responsáveis por atrair e orientar as moléculas de DBT à superfície e interior dos materiais contendo sítios ativos de oxigênio. Uma vez adsorvidas, as moléculas passam por uma sequência de reações que ocorrem na superfície do material, caracterizando a adsorção reativa. Essa maior atração em superfícies com centros ácidos foi relatada anteriormente (Ania et al, 2007; Zou et al, 2006).

Dentro desse contexto, a oxidação do DBT pode ser entendida como uma interação entre os grupos ácidos da matriz inorgânica (Al_2O_3) e centros

contendo oxigênio disponível nas lamelas da argila, aumentando a seletividade da adsorção e remoção de espécies S-contaminantes. O esquema da adsorção reativa empregando as argilas é ilustrado na Fig 6.

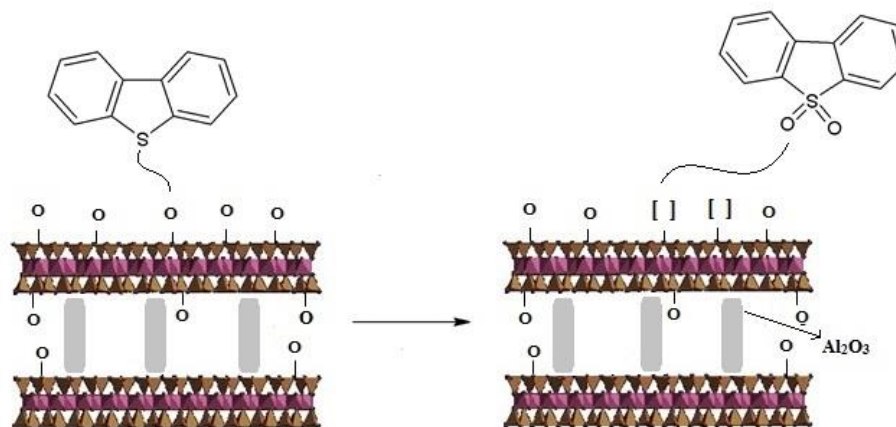


Fig 6. Esquema geral representativo da adsorção reativa de dibenzotiofeno sobre superfície da argila pilarizada com alumínio.

A Fig 7 ilustra as reduções no pico referente a molécula de dibenzotiofeno (DBT) e o aparecimento do pico referente ao DBTO₂ durante as análises cromatográficas. Resultados semelhantes foram, descritos por Ania e colaboradores (2011) estudando a adsorção de penicilina por carvões ativados. Os autores observaram a formação de fases oxidadas como ácido penicílico.

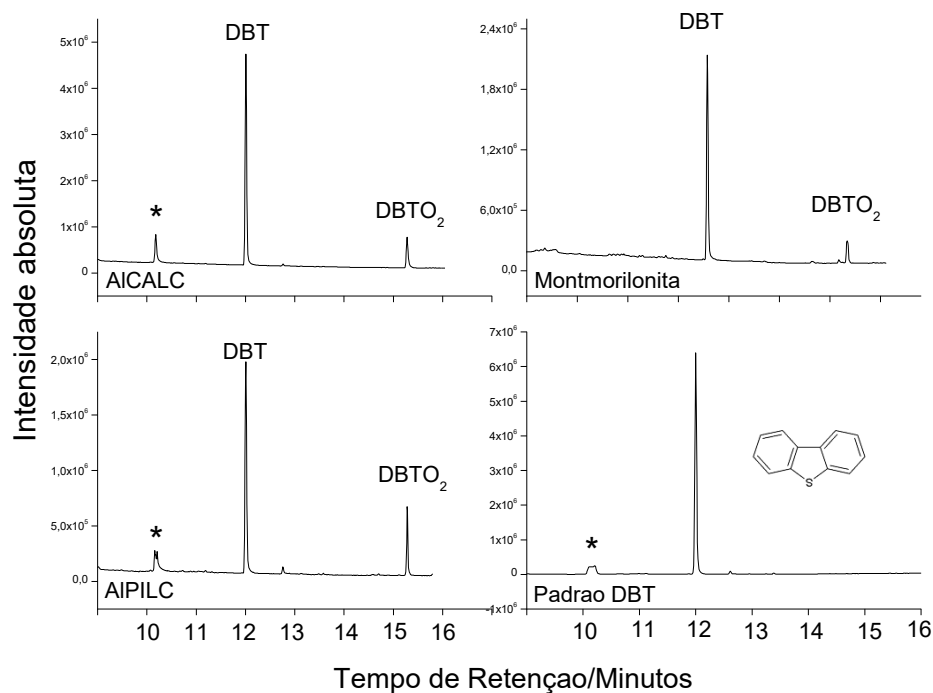


Fig 7. Cromatogramas obtidos durante o processo de adsorção empregando AIPILC, AICALC e a montmorilonita. Tempo de 4 horas (DBT = dibenzotiofeno, DBTO₂ = dibenzotiofeno sulfonado e * = sangramento da coluna).

3.3 Testes de reuso e reativação dos adsorventes

Os materiais foram testados quanto à possibilidade de reuso, sem que fosse aplicado a eles nenhum tratamento prévio. Dessa maneira, as argilas foram separadas do meio reacional por centrifugação e a elas novamente adicionados 20 mL de uma solução DBT 50 mgL⁻¹. A quantidade da fase oxidada formada foi expressa em termos da porcentagem obtida do DBTO₂, ao final da reação com 7 horas. Os resultados estão representados na Fig. 8. Uma diminuição drástica da quantidade de DBTO₂ formada foi observada para todos os materiais

logo no segundo ciclo (Fig. 8), sendo que o pico referente à molécula DBTO₂ aparece nos cromatogramas com baixa intensidade.

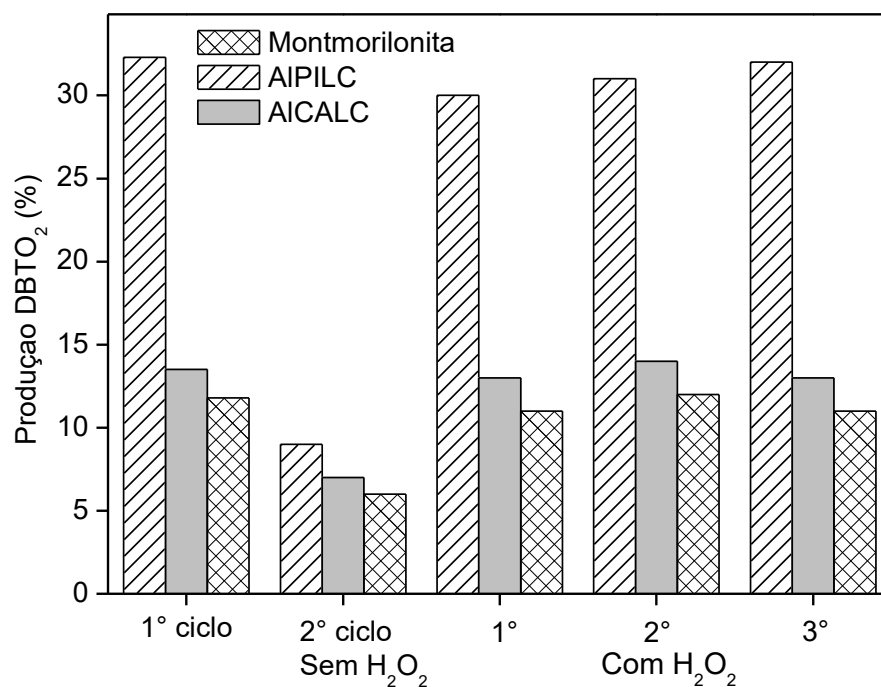
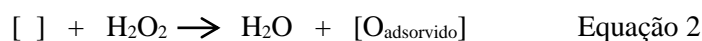
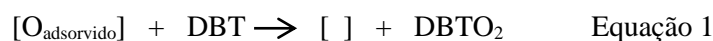


Fig. 8 Formação da fase oxidada DBTO₂ empregando a montmorilonita, AIPILC e AICALC. Primeiro ciclo de uso, reuso sem tratamento com H₂O₂ e reuso empregando H₂O₂.

Como sugerido na Fig. 6, a oxidação do DBT ocorre na superfície das argilas, deixando ao final uma vacância onde antes havia um átomo de oxigênio. Dessa forma, a drástica diminuição da capacidade de formação da sulfona, levou a pensar na perda de atividade dos materiais para o sistema oxidativo, como consequência do consumo dos centros contendo oxigênio. Sendo assim, para que a oxidação do S-contaminante aconteça por mais ciclos, os materiais devem passar por um sistema de regeneração dos sítios ativos [O].

A decomposição do peróxido de hidrogênio por vacâncias de oxigênio, contidas nas superfícies de óxidos, foi citada na literatura pela primeira vez por Lee e colaboradores (2001). Nesse mecanismo, a oxidação de uma molécula problema ocorre sobre uma superfície rica em grupos [O], consumindo o oxigênio e produzindo um sítio vacante [] (Equação 1). Em seguida o peróxido de hidrogênio reage com este sítio vacante deixando um oxigênio no local e liberando uma molécula de água (Equação 2). O oxigênio, que agora preenche o sítio vacante, possui alta reatividade ($E^0 = 2.42 \text{ eV}$), sendo capaz de oxidar de forma não-seletiva uma gama de contaminantes orgânicos.



A oxidação de diversos tipos de moléculas problema empregando o mecanismo *via* vacância de oxigênio a partir de óxidos é largamente citada na literatura (Venkataswamy et al, 2015; Yao et al, 2013; Zhong et al, 2012), apresentando excelentes resultados.

Para que houvesse regeneração dos centros ativos e restauração da atividade para oxidação do DBT através da adsorção reativa, as argilas foram centrifugadas, secas em estufa a 60°C por 4 horas. Uma nova quantidade de 19,8 mL de solução de DBT 50 mgL^{-1} foi adicionada às argilas, juntamente com uma alíquota de 0,2 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v). O processo de adsorção e a formação do DBTO_2 foram monitorados por cromatografia gasosa e os resultados obtidos em três ciclos estão expressos na Fig. 8.

Os resultados indicaram que a regeneração dos sítios vacantes, assim como descrito por Lee e colaboradores (2001), através da reação com H_2O_2 (Equação 2), tornou possível a reutilização das argilas em processos de adsorção

reativa para dessulfurização, com a mesma eficiência observada nos primeiros ciclos.

4. Conclusões

A inserção de oligômeros de alumínio entre as lamelas da argila é responsável por alterações estruturais, físicas e químicas observáveis. Os materiais apresentam variação na força dos sítios ácidos formados após o processo de pilarização, com uma maior formação de sítios ácidos de Lewis. Esta etapa foi importante porque orientou e atuou como etapa seletiva do processo, em que apenas compostos S-contaminantes serão adsorvidos. O material pilarizado manteve sua superfície rica após o tratamento térmico que foi brando na presença de atmosfera inerte. O material que foi calcinado sofreu colapso de sua estrutura original em camadas, deixando menor o acesso e o número de sítios reativos, o que resultou em uma atividade menor do que a observada para o material pilarizado. A argila natural também apresenta atividade de adsorção da molécula de dibenzotiofeno.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal de Lavras, ao departamento de Química e aos órgãos financiadores CNPQ e Capes. Também a Universidade de Brasília (UnB) pela parceria e pelas análises de NH₃-TPD.

Referências

Ania, C.O., Parra, J.B., Arenillas, A., Rubiera, F., Bandosz, T.J., Pis, J.J. 2007. On the mechanism of reactive adsorption of dibenzothiophene on organic waste derived carbons. *Appl. Surf. Sci.* 253, 5899-5903.

Ania, C.O., Pelayo, J.G., Bandosz, T.J. 2011. Reactive adsorption of penicillin on activated carbons. *Adsorption*. 17, 421-429.

Arcibar-Orozco, J.A., Rangel-Mendez, J.R., Bandosz, T.J. 2013. Reactive adsorption of SO₂ on activated carbons with deposited iron nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 246-247, 300-309.

Auta, M., Hameed, B.H. 2013. Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 1153-1161.

Ayodele, O.B., Lim, J.K., Hameed, B.H. 2012. Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin. *Appl. Catal. A. Gen.* 413-414, 301-309.

Banković, P., Milutinović-Nikolić, A., Mojović, Z., Jović-Jovičić, N., Žunić, M., Dondur, V., Jovanović, D. 2010. Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. *Appl. Clay Sci.* 58, 73-78.

Bergaya, F.; Theng, B.K.G; Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 2006.

Bezverkhyy, I., Ryzhikov, A., Gadacz, G., Bellat, J.P. 2008. Kinetics of thiophene reactive adsorption on Ni/SiO₂ and Ni/ZnO. *Catal. Today*. 130, 199-205.

Binitha, N.N., Sugunan, S. 2006. Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays. *Microp. Mesop. Mat.* 93, 82-89.

Catrinescu, C., Arsene D, Apopei P, Teodosiu, C. 2012. Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. *Appl. Clay Sci.* 58, 96-101.

Chen, D., Zhu, H., Wang, X. 2014. A facile method to synthesize the photocatalytic TiO₂/montmorillonite nanocomposites with enhanced photoactivity. *Appl. Surf. Sci.* xxx, xxx–xxx.

Dana, K., Das, S., Das, S.K. 2004. Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 3169-3175.

Ding, Z., Klopogge, J.T., Frost, R.L. 2001. Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications. *J. Porous Mater.* 8, 273-293.

Djukić, A., Jovanović, U., Tuvic, T., Andrić, V., Grbović Novaković, J., Ivanović, N., Matović, L. 2013. The potential of ball-milled Serbian natural clay for removal of heavy metal contaminants from wastewaters: Simultaneous sorption of Ni, Cr, Cd and Pb ions. *Ceramics Internat.* 39, 7173-7178.

Fan, H., Zhou, L., Jiang, X., Huang, Q., Lang, W. 2014. Adsorption of Cu²⁺ and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 95, 150-158.

Gil, A., Korili, A.S., Trujillano, R., Vicente, M.A., 2011. A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Appl. Clay Sci.* 53, 97-105.

Gunister, E., Bozkurt, A.M., Catalgil-Giz, H. 2013. Poly (diallyldimethylammonium chloride)/sodium- montmorillonite composite; Structure, and adsorption properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 129, 1232-1237.

Hou, X.-M., Shen, B.-X., Zhao, J.-G., Zhang, X.-M. 2014. Kinetics of reactive adsorption desulfurization of thiophene in n-hexane over oxides adsorbent of NiO/ZnO-Al₂O₃-SiO₂. *Ener. Sour. Part A.* 36, 1623-1633

Huang, L.C., Wang, G.F., Qin, Z.F., Du, M.X., Dong, M., Ge, H. 2010. A sulfur K-edge XANES study on the transfer of sulfur species in the reactive adsorption desulfurization of diesel oil over Ni/ZnO. *Catal Commun.* 11, 592-596.

Jiang, C.; Wang, J.; Wang, S.; Wang, X.; Huo, M. (2011) Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with dioxygen and reverse micellar peroxotitanium under mild conditions. *Appl. Catal. B: Environ.* 106, 343-349.

Kumagai, S., Ishizawa, H., Toida, Y. 2013. Influence of solvent type on dibenzothiophene adsorption onto activated carbon fiber and granular coconut-shell activated carbon. *Fuel*, 104, 201-207.

Kurian, M., Babu, R., 2013. Iron aluminium mixed pillared montmorillonite and the rare earth exchanged analogues as efficient catalysts for phenol oxidation. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 86-91.

Lee, Y.N., Lago, R.M., Fierro, J.L.G., González, J. 2001. Hydrogen peroxide decomposition over $\text{Ln}_{1-x}\text{AxMnO}_3$ (Ln = La or Nd and A = K or Sr) perovskites. *App. Clay Sci.* 215, 245-256.

Lorençon, E., Alves, D.C.B., Krambrock, K., Ávila, E.S., Resende, R.R., Ferlauto, A.S., Lago, R.M. 2014. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes. *Fuel*, 132, 53-61.

Ma, C, Dai B, Liu P, Zhou N, Shi A, Ban L, Chen H. 2014. Deep oxidative desulfurization of model fuel using ozone generated by dielectric barrier discharge plasma combined with ionic liquid extraction. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2769-2774.

Mambrini, R.V., Saldanha, A.L.M., Ardisson, J.D., Araujo, M.H., Moura, C.C. 2014. Adsorption of sulfur and nitrogen compounds on hydrophobic bentonite. *Appl. Clay Sci.* 83-84, 286-293.

McNamara, N.D., Neumann, G.T., Masko, E.T., Urban, J.A., Hicks, J.C. 2013. Catalytic performance and stability of (V) MIL-47 and (Ti) MIL-125 in the oxidative desulfurization of heterocyclic aromatic sulfur compounds. *J. Catal.* 305, 217-226.

Mnasri, S., Frini-Srasra, N. 2013. Synthesis, characterization and catalytic evaluation of zirconia-pillared bentonite for 1,3-dioxalane synthesis. *Surf. Eng. App. Electrochem.* 49, 336-347

Nogueira, F.G.E., Lopes, J.H., Silva, A.C., Gonçalves, M., Anastácio, A.S., Sapag, K., Oliveira, L.C.A. 2009. Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via ESI-MS study. *Appl. Clay Sci.* 43, 190-195.

Oliveira, L.C.A., Ramalho, T.C., Gonçalves, M., Cereda, F., Carvalho, K.T., Nazzarro, M.S., Sapag, K. 2007. Pure niobia as catalyst for the oxidation of

organic contaminants: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. *Chem. Phys. Lett.* 446, 133-137.

Ren, X., Zhang, Z., Luo, H., Hu, B., Dang, Z., Yang, C., Li, L. 2014. Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 97-98, 17-23.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., 1999. Adsorption by powders and porous solids - Principles, methodology and applications first ed. Academic Press, London.

Seredych, M., Bandosz, T.J. 2011. Removal of dibenzothiophenes from model diesel fuel on sulfur rich activated carbons. *Appl. Catal. B: Environ.* 106, 133-141.

Seredych, M., Bandosz, T. 2010. Adsorption of dibenzothiophenes on activated carbons with copper and iron deposited on their surfaces. *Fuel Process. Technol.* 91, 693-791.

Seredych, M., Wu, C.T., Brender, P., Ania, C.O., Vix-Guterl, C., Bandosz, T.J. 2012. Role of phosphorus in carbon matrix in desulfurization of diesel fuel using adsorption process. *Fuel.* 92, 318-326.

Sharma, M.; Vyas, R.K.; Singh, K. 2013. A review on reactive adsorption for potential environmental applications. *Adsorption.* 19,161-188.

Shojaei, A.F., Rezvani, M.A., Loghmani, M.H. 2014. Comparative study on oxidation desulfurization of actual gas oil and model sulfur compounds with hydrogen peroxide promoted by formic acid: Synthesis and characterization of vanadium containing polyoxometalate supported on anatase crushed nanoleaf. *Fuel Process. Technol.* 118, 1-6.

Song, H., Gao, J., Chen, X., He, J., Li, C. 2013. Catalytic oxidation-extractive desulfurization for model oil using inorganic oxysalts as oxidant and Lewis acid-organic acid mixture as catalyst and extractant. *Appl. Catal. A: Gen.* 456, 67-74.

Souza, W.F., Guimarães, I.R., Guerrero, M.C., Oliveira, L.C.A. 2009. Catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel *Appl. Catal. A: Gen.* 360, 205-209.

Tao, Y., Kanoh, H., Kaneko, K. 2003. ZSM-5 Monolith of Uniform Mesoporous Channels *J. Am. Chem. Soc.* 125, 6044-6045.

Tyagi, B., Chudasama, C.D., Jasra, R.V. 2006. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochim. Acta. Part. A*, 64, 273-278.

Venkataswamy, P., Rao, K.N., Jampaiah, D., Reddy, B.M. 2015. Nanostructured manganese doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures. *Appl.Catal. B: Environ.* 162, 122-132.

Vicente, M.A., Belver, C., Trujillano, R., Rives, V., Álvarez, A.C., Lambert, J-F, Korili, S.A., Gandía, L.M., Gil A. 2004. Preparation and characterisation of Mn- and Co-supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn- and Co-complexes. *Appl. Catal. A: Gen.* 267,47-58.

Wu, L., Sitamraju, S., Xiao, J., Liu B, Li Zhong, Janik, M.J., Song, C. 2014. Effect of liquid-phase O₃ oxidation of activated carbon on the adsorption of thiophene. *Chem. Eng. J.* 242, 211-219

Xiao, J., Wang, X., Chen, Y., Fujii, M., Song, C. 2013. Ultra-deep adsorptive desulfurization of light-irradiated diesel fuel over supported TiO₂-CeO₂ adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Resear.*, 52, 15746-15755

Yao, X., Tang, C., Ji, Z., Dai, Y., Cao, Y., Gao, F, Dong, L., Chen, Y. 2013. Investigation of the physicochemical properties and catalytic activities of Ce_{0.67}M_{0.33}O₂ (M = Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺) solid solutions for NO removal by CO. *Catal. Sci. Technol.* 3, 688-698.

Yu, J., Yang, Q-X. 2010. Magnetization improvement of Fe-pillared clay with application of polyetheramine. *Appl. Clay Sci.* 48, 185-190.

Yunqi, L., Nannan, S., Jinchong, Z., Tingting, P., Chenguang, L. 2013. Fabrication of hierarchical porous ZnO and its performance in Ni/ZnO reactive adsorption desulfurization. *Pet. Sci.* 10, 589-595.

Zhang, G.; Gao, Y.; Zhang, Y.; Guo, Y. 2010. Fe₂O₃-Pillared Rectorite as an Efficient and Stable Fenton-Like heterogeneous Catalyst for Photodegradation of Organic Contaminants. *Environ. Sci. Tech.* 44, 6384-6389.

Zhang, K., Liu, Y., Tian, S., Zhao, E., Zhang, J. Liu, C. 2013. Preparation of bifunctional NiPb/ZnO-diatomite-ZSM-5 catalyst and its reactive adsorption desulfurization coupling aromatization performance in FCC gasoline upgrading process. *Fuel.* 104, 201-207.

Zhong, S-L, Zhang, L-F, Wang, L., Huang, W-X., Fan, C-M., Xu, A-W. 2012. Uniform and Porous $\text{Ce}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ Solid Solution Nanodisks: Preparation and Their CO Oxidation Activity. *J. Phys. Chem. C.* 116, 13127-13132.

Zou, A., Ma, X., Song, C. 2006. Liquid-Phase Adsorption of Multi-Ring Thiophenic Sulfur Compounds on Carbon Materials with Different Surface Properties. *J. Phys. Chem. B.* 110, 4699-4707.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Nesta tese uma montmorilonita teve sua estrutura e superfície modificada pela inserção de pilares de ferro (Capítulo 1), de alumínio e posterior impregnação com fase ativa (Capítulo 2) e pilarização com alumínio (Capítulo 3). Em cada caso foi possível observar um conjunto específico de mudanças decorrentes da inserção dos metais na estrutura do aluminossilicato. Estas mudanças foram principalmente a variação na quantidade e tipo de sítios ácidos, tamanho e quantidade de poros, e aumento de área superficial específica. O último parâmetro foi comum a todos os processos de modificação empregados, e atribuído ao afastamento das camadas naturalmente encontradas nesses materiais. Com os resultados obtidos, pode se dizer que a pilarização tem boa relação custo benefício, já que apesar de um pouco dispendioso resulta em materiais com características adequadas a sistemas de oxidação de contaminantes.

Ao se considerar a grande quantidade de moléculas problema que são geradas ou precisam ser transformadas nos diversos processos industriais, a importância de se estudar novos sistemas deste tipo se torna clara. Durante os trabalhos conduzidos ficou evidenciada a possibilidade de uso da argila como catalisadora em sistemas como os mencionados, depois de modificações e adaptações em sua estrutura. No artigo 1, a argila pilarizada com ferro foi bastante eficiente na transformação da molécula modelo azul de metileno, sendo capaz de degradar esta a moléculas de menor peso molecular. No artigo 2 a argila atuou como um bom suporte para uma fase ativa, capaz de oxidar uma molécula contaminante de frações do petróleo. No artigo 3 as argilas que seriam empregadas como adsorventes apresentaram capacidade para oxidação de uma molécula sulfurada. Foi evidenciada uma classe de reações conhecidas como adsorção reativa, típicas de materiais que possuem superfície rica, como as argilas.