



## **Avaliação catalítica de óxido de ferro suportado em zeólita ZSM-5 na reação de foto-Fenton para remoção de corante têxtil**

**Fernanda C. Drumm, Jivago S. de Oliveira, Edson L. Foletto, Sérgio L. Jahn**

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria (fernandacarolinedrumm@hotmail.com ; jivago.s.o@hotmail.com ; efoletto@gmail.com ; jahn@smail.ufsm.br)

### **Resumo**

Este trabalho objetiva comparar a atividade catalítica de nanopartículas de óxido de ferro puro e suportado em zeólita ZSM-5 na reação foto-Fenton para a remoção da cor de uma solução contendo o corante têxtil vermelho Procion. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e por análise de superfície (BET). Os resultados mostraram a formação do óxido de ferro na fase alfa. A síntese da ZSM-5 empregando gel nucleante propiciou a formação da fase MFI com elevada pureza. Constatou-se que o óxido de ferro suportado sobre a zeólita ZSM-5 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ ) foi significativamente mais efetivo comparado ao  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na degradação do corante. Portanto, o catalisador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  apresenta-se como um material promissor para uso na reação de Fenton para a degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas.

Palavras-chave: Catálise Heterogênea. ZSM-5. Óxido de ferro.

Área Temática: Águas Residuárias

## **Catalytic evaluation of iron oxide supported on zeolite ZSM-5 in photo-Fenton reaction for the removal of textile dye**

### **Abstract**

*This work aims to compare the catalytic activity of nanoparticles of pure iron oxide and supported on ZSM-5 zeolite in photo-Fenton reaction for removing color from a solution containing the Procion red dye. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and area surface analysis (BET method). The results showed the formation of alpha-phase iron oxide, with particle size below 100 nm. The ZSM-5 synthesis employing nucleating gel led to the formation of the MFI phase with high purity. It was found that iron oxide supported on zeolite ZSM-5 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ ) was significantly more effective compared to the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in dye degradation. Therefore,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  catalyst could be a promising material for use in Fenton reaction for degradation of organic pollutants in aqueous solutions*

*Keywords: Heterogeneous Catalysis. ZSM-5. Iron oxide.*

*Thematic area: Wastewater*



## 1. Introdução

Os efluentes gerados pela indústria têxtil, caso descartados sem prévio tratamento, podem contribuir significativamente para a poluição aquática, pois seus constituintes são normalmente recalcitrantes, além de impedir a penetração de luz, diminuindo as atividades fotossintéticas causando alterações no ciclo natural do meio (GONÇALVES et al., 2009).

As indústrias deste setor, geralmente empregam processos integrados que envolvem combinações entre processos biológicos e físico-químicos para o tratamento desse tipo de efluente. O tratamento biológico não apresenta uma solução completa para o problema devido à baixa biodegradabilidade de muitos corantes. Técnicas como a adsorção, coagulação/floculação e osmose reversa, têm sido relatadas como tratamentos para a remoção de corantes têxteis, no entanto, esses processos realizam apenas a transferência de fase do poluente, necessitando de pós-tratamento dos resíduos gerados (AMORIM et. al., 2009).

Os processos oxidativos avançados (POA) fornecem uma opção de tratamento promissora para efluentes têxteis, em comparação com outros métodos de tratamento. Os POAs são considerados destrutivos devido à geração de radicais hidroxila, os quais são altamente oxidativos e gerados em quantidades suficientes por estes sistemas, tendo a capacidade de oxidar a maioria dos compostos orgânicos presentes no efluente (RAMIREZ et al., 2007). Dentre os POAs, destaca-se o sistema Fenton, que consiste na mistura do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e íons de ferro, onde o  $H_2O_2$  é degradado sob a ação catalítica do ferro, gerando os radicais hidroxila. Na presença de radiação, a velocidade de geração destes radicais é aumentada, acelerando o processo de decomposição de matéria orgânica, processo denominado de reação foto-Fenton.

O sistema foto-Fenton pode ocorrer em fase homogênea ou heterogênea. Segundo Soon e Hameed (2012), as principais desvantagens do uso do Fenton homogêneo, as quais limitam a aplicação industrial desta tecnologia são: a pequena faixa de pH em que a reação ocorre, necessidade de pós-tratamento do efluente para ajustar o pH, geração de lodo rico em ferro, e dificuldade na recuperação do ferro. Uma alternativa consiste em suportar o ferro em sólidos porosos, realizando a reação foto-Fenton em sistema heterogêneo, contornando os problemas relatados para a reação realizada em sistema homogêneo (JIANG et al., 2015).

O catalisador mais empregado no sistema Fenton heterogêneo é o óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ) puro ou suportado sobre matrizes sólidas porosas, como zeólitas, argilas, alumina, materiais carbonáceos entre outros (GONÇALVES et al., 2009). A utilização de suportes é realizada com finalidade de elevar a área superficial, porosidade e hidrofobicidade, fornecendo condições para elevar a concentração do substrato na superfície do catalisador proporcionando maior velocidade da reação. Por apresentarem elevada área superficial com excesso de elétrons, as zeólitas apresentam características excelentes para atuarem como adsorventes de corantes que possuem caráter aniônico.

Este trabalho objetivou avaliar a atividade catalítica em sistema foto-Fenton de nano partículas de óxido de ferro puro e suportada em zeólita ZSM-5 visando à remoção da cor de solução contendo o corante têxtil vermelho Procion.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Síntese da ZSM-5 impregnada com óxido de ferro

A síntese da zeólita ZSM-5 foi baseada no método proposto por Lam et al. (2006), que emprega gel nucleante como indutor de formação da estrutura MFI. A composição molar do gel de síntese foi a seguinte:  $SiO_2$ : 0,033  $Al_2O_3$ : 0,6  $Na_2O$ : 0,001  $TPA_2O$ : 25  $H_2O$ : 0,2  $OH^-$ . O



gel nucleante foi preparado com a seguinte composição molar:  $\text{SiO}_2$ : 0,3  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,05  $\text{TPA}_2\text{O}$ : 24  $\text{H}_2\text{O}$ : 0,3 OH<sup>-</sup>.

Como fonte de silício foram empregados silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , Sigma Aldrich, 53,0 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 47,0 %  $\text{SiO}_2$ ) e sílica fumê ( $\text{SiO}_2$ , Sigma Aldrich, 0,2 – 0,3  $\mu\text{m}$ ). Como fonte de alumínio foi empregado sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Sigma Aldrich). Na preparação do gel nucleante foi empregado hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) (Sigma Aldrich, 20% v/v). Ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95,0 %, Vetec) foi empregado para reduzir a alcalinidade do meio.

Inicialmente foi preparado o gel de síntese tomando como base as quantidades estequiométricas previamente estabelecidas, e ao final do processo foi adicionado 1% em massa de gel nucleante. A cristalização do gel de síntese foi realizada no interior de copos de teflon acoplados a autoclaves de aço inoxidável, em temperatura de 170 °C, por um período de 24 h. Após, o sólido formado foi lavado com água deionizada e seco por 12 h a 110 °C.

A impregnação das nano partículas de óxido de ferro sobre a ZSM-5 foi baseada no trabalho de Zamora et al., (2013). Para impregnação incipiente foi preparada solução de nitrato de ferro III (ICO) nonahidratado, dissolvido em álcool isopropílico. A massa de nitrato de ferro III empregada foi calculada de forma que ao final do processo de impregnação resultasse em uma zeólita contendo 3% em massa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A solução foi adicionada sobre a zeólita e a mistura foi submetida a tratamento com ultrassom (Branson Ultrasonic Cleaner 2510R-MT), a temperatura de 60°C, por tempo suficiente para evaporação total do álcool isopropílico. A seguir, o catalisador impregnado foi submetido a tratamento térmico, a 250 °C por 4 h em forno mufla (Forno 3000 3P EDG), com a finalidade de decomposição do nitrato e, conseqüente, formação do óxido de ferro sobre a superfície da ZSM-5.

Para obtenção do óxido de ferro puro somente foram realizadas as etapas de evaporação do solvente, com auxílio de ultrassom, e posterior calcinação, nas mesmas condições empregadas na preparação do óxido de ferro suportado.

## 2.2 Caracterização dos catalisadores

As fases cristalinas presente nos sólidos formados foram determinadas empregando difração de raios-X (DRX). Os ensaios foram realizados em aparelho Rigaku modelo Miniflex 300, com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, com um grau de avanço de 0,03° e com um tempo de aquisição de 0,5 s. O método BET (Brunauer-Emmett-Teller) foi utilizado para obter a área superficial, distribuição e tamanho médio de poros e volume dos poros. As análises foram realizadas utilizando um aparelho Micromeritics ASAP 2020, sendo as amostras pré-tratadas a 300°C sob vácuo.

## 2.3 Ensaio foto-Fenton

Foi utilizado um foto reator em batelada constituído de um tubo de vidro de 250 ml, uma lâmpada fluorescente (85 W, Philips, eficiência de luminosidade = 65 lumens/W), acoplada ao sistema de forma a ficar 10 cm de distância da superfície da solução de corante. O ensaio foi realizado empregando 0,5 g de catalisador por litro de solução e o ensaio com o óxido de ferro puro foi realizado empregando 0,015 gramas de catalisador por litro de solução, que representa a mesma quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presente no catalisador suportado. A concentração do corante Vermelho Procion HE7B ( $\text{C}_{52} \text{H}_{34} \text{O}_{26} \text{S}_8 \text{Cl}_2 \text{N}_{14}$ ) foi de 50 mg/L. O corante utilizado é uma aminoclorotriaina, que apresenta caráter bifuncional, apresentando grupos monoclorotriazínico, com caráter catiônico, e grupos sulfônicos, com caráter aniônico.



A solução foi ajustada em um pH=3 com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , 0,1 M). Antes de se realizar o ensaio de foto-Fenton, a solução foi agitada na presença do catalisador até atingir o equilíbrio de adsorção. Após isso, adicionou-se 8 mM de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), quantidade estequiométrica para decomposição total da massa de corante presente no meio reacional. Na sequência a lâmpada foi ligada iniciando a contabilização do tempo de reação ( $t=0$ ). Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. As amostras foram retiradas em diferentes tempos com auxílio de seringa, acoplada com filtros de 0,45  $\mu m$ . A concentração do corante foi determinada por leitura da absorbância em espectrofotômetro de UV-vis (Bel Photonics, SP1105) em comprimento de onda de 543 nm. A porcentagem de eficiência de descoloração (ED) foi determinada utilizando a Eq. (1).

$$ED (\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

onde:

$C_t$  é a absorbância após o tempo de reação  $t$ ;  $C_0$  é a concentração inicial de corante, antes da descoloração.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Caracterização dos catalisadores heterogêneos

A figura 1 mostra o difratograma da ZSM-5 sintetizada e impregnada com óxido de ferro, a qual foi comparada com os dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD) (TREACY e HIGGINS, 2001) e com demais dados da literatura, onde pode-se verificar que esta apresentou picos intensos e característicos da zeólita ZSM-5, confirmando a formação da estrutura do tipo MFI (FOLETTTO et al., 2000; PAVLAČKOVÁ et al., 2006). Mesmo com a presença do óxido de ferro, não se verificou a presença de uma nova fase cristalina ou pico característico do mesmo. A figura 2 apresenta o DRX do óxido de ferro puro, pode se constatar através da comparação com padrão JCPDS cartão No: 33-0664 e padrões de difratogramas relatados na literatura (YANG et al., 2015; CHANG et al., 2016) que este se encontra na fase alfa ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ).

Análise do BET foi utilizada para examinar as propriedades texturais dos catalisadores sintetizados. A figura 3 apresenta as isotermas da zeólita ZSM-5 pura, do  $Fe_2O_3$  e  $Fe_2O_3/ZSM-5$ . Pode-se verificar que o  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  apresenta comportamento de uma isoterma de BET do tipo IV, ou seja, somente apresenta mesoporosidade, confirmado pelo valor nulo de volume de microporos e área microporosa, apresentando somente área externa e volume de mesoporos (Tabela 1). Já a zeólita ZSM-5, antes da impregnação, apresenta comportamento de isoterma de BET do tipo I, apresentando predominância de microporos. O  $Fe_2O_3/ZSM-5$  apresentou comportamento de isoterma de BET do tipo I, entretanto apresenta uma histerese, que inicia em  $P/P_0$  de 0,4, indicativo de mesoporosidade no material, que pode ser confirmado pelo aumento do volume de mesoporos e diminuição do volume de microporos, quando comparados com os valores destas variáveis para a amostra não impregnada (Tabela 1). Tanto o aumento do volume de mesoporos como de área externa na amostra  $Fe_2O_3/ZSM-5$  pode ser atribuída a contribuição do óxido de ferro, que apresenta valores destas variáveis bem mais elevados do que da zeólita ZSM-5.

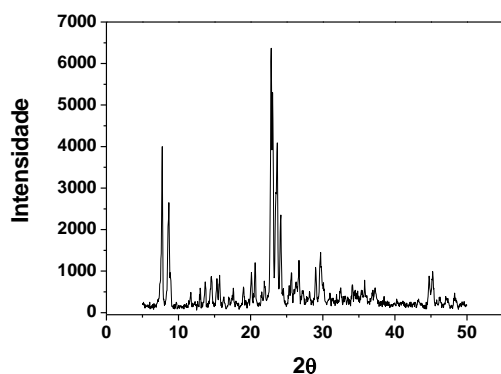
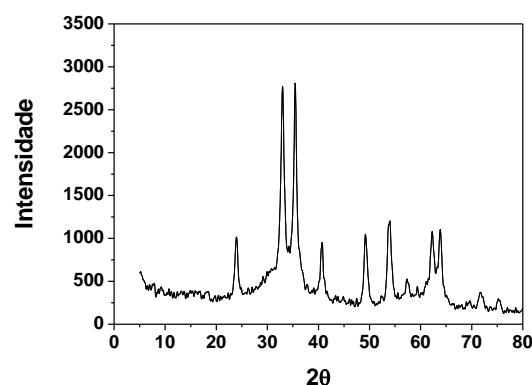
Figura 1- Difratoograma de raios-X da  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ Figura 2- Difratoograma de raios-X do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 

Tabela 1 - Propriedades texturais das amostras a partir das medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

Catalisador	Área, $\text{m}^2/\text{g}$			Volume de Poros, $\text{cm}^3/\text{g}$		
	BET	Microporosa	Externa	Total	Microporos	Mesoporos
ZSM-5	264	225	39	0,135	0,105	0,03
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	155	0	155	0,315	0	0,315
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$	224	174	50	0,132	0,081	0,051

### 3.2 Avaliação catalítica

O potencial catalítico do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e deste suportado na ZSM-5 foi investigado na remoção da cor de uma solução contendo corante vermelho Procion (50mg/l) em reação foto-Fenton. Pode-se constatar na figura 4 que o óxido de ferro, quando suportado na superfície da zeólita ZSM-5 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ ), apresentou atividade superior ao  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puro, apresentando remoção da cor na ordem de 90% e 25%, respectivamente, após 60 min de reação, indicando que o suporte afeta de forma positiva o grau de conversão no sistema reacional.

De acordo com Shams-Ghahfarokhi e Nezamzadeh-Ejhieh (2015), os radicais hidroxila possuem tempo de vida muito curto, cerca de alguns nano-segundos, e para serem efetivos devem reagir imediatamente após sua geração. Assim, a concentração do corante na superfície externa do catalisador, onde os radicais são gerados, irá afetar de forma positiva a atividade do catalisador. Como a molécula de corante a ser decomposta apresenta diâmetro cinético bem superior ao diâmetro de poros da zeólita ZSM-5 (5,5 Å), este não consegue acessar os poros internos desta zeólita, fazendo com que a reação se processe na superfície externa do catalisador. O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mesmo apresentando área superficial externa em torno de três vezes ao do  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  (155  $\text{m}^2/\text{g}$  x 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , tabela 1), apresentou atividade inferior ao óxido de ferro suportado. Assim o caráter aniônico do suporte (ZSM-5) permite que os grupos monoclorotriazínicos do corante, que possuem caráter catiônico, sejam atraídos pelo suporte, fazendo com que a concentração do corante na superfície do catalisador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  seja superior ao do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puro, propiciando condições para que a reação de decomposição do corante seja mais efetiva.



Figura 3 - Isotermas para os diferentes catalisadores

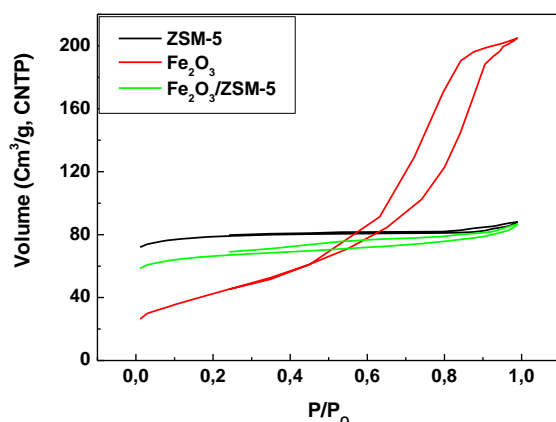
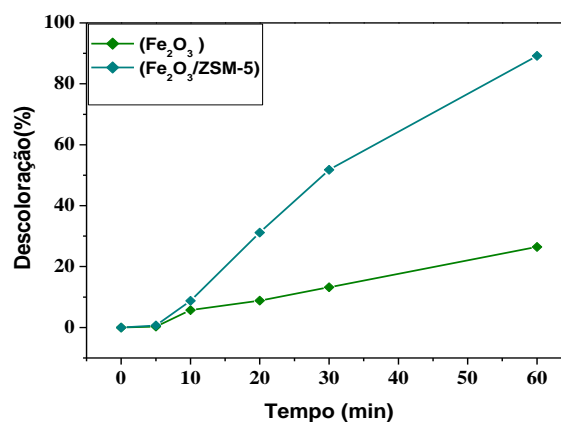


Figura 4 - Atividade catalítica dos catalisadores na remoção da cor



#### 4. Conclusões

A síntese empregando gel nucleante propiciou a formação da estrutura MFI com elevado grau de pureza, sem a formação de outras fases cristalinas. A técnica utilizada para síntese de nanopartículas de óxido de ferro foi efetiva, permitindo a obtenção de partículas não porosas.

O óxido de ferro suportado sobre a zeólita ZSM-5 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ ) foi significativamente mais efetivo em relação ao óxido de ferro puro na degradação do corante vermelho Procion. Tal comportamento foi atribuído ao caráter iônico do suporte (ZSM-5), permitindo que os grupos monoclorotriazínicos do corante, que possuem caráter catiônico, fossem atraídos pelo suporte, proporcionando condições para que a concentração do corante na superfície do catalisador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  fosse superior ao do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puro, fazendo com que a reação de decomposição do corante fosse mais efetiva no catalisador suportado.

#### 5. Referências Bibliográficas

AMORIM, C.C., LEÃO, M.M.D., MOREIRA, R.F.P.M. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo.** Engenharia Sanitária Ambiental, vol.14, n.º.4 , p. 543-550, 2009.

CHANG, Z., ZHIGANG, Y., GUANGMING, Z., BINBIN, H., HAORAN, D., JINHUI H., ZHONGZHU, Y., JINGJING, W., LIANG, H., QI, Z. **Phase transformation of crystalline iron oxides and their adsorption abilities for Pb and Cd.** Chemical Engineering Journal, vol. 284, p. 247–259, 2016.

FOLETTI, E. L., KUHNEN, N. C., JOSÉ, H. J. **Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre.** Cerâmica, vol. 46, p. 210- 213, 2000.

GONÇALVES, M., CASTRO, C S., OLIVEIRA L.C.A., GUERREIRO M.C. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea:**



**remoção do corante orgânico azul de metileno em água.** Química Nova, vol. 32, n.º 7, p.1723-1726, 2009.

JIANG, S., ZHANG, H., YAN, Y. **Catalytic wet peroxide oxidation of phenol wastewater over a novel Cu–ZSM-5 membrane catalyst.** Catalysis Communications, vol. 71, p. 28–31, 2015.

LAM, Y. L. **Nucleating Gel, Process for its preparation, and its use in the synthesis of MFI-TYPE Zeolite.** C01B 39/40, C01B 39/04. n.º WO2006-087337, 2006.

PAVLAČKOVÁ, Z., KOŠOVÁ, G., ŽILKOVÁ, N., ZUKAL, A., ČEJKA J. **Formation of Mesopores in ZSM-5 by Carbon Templating.** Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 116, p. 905-912, 2006.

RAMIREZ J. H., MALDONADO-HODAR, F. J., PÉREZ-CADENAS A. F., MORENO-CASTILLA, C., COSTA C.A., MADEIRA, LM. **Azo-dye degradação Orange II por reação de Fenton-like heterogêneo utilizando catalisadores de carbono-Fe.** Applied Catalysis B: Environmental, vol. 75, p. 312-323, 2007.

SHAMS-GHAHFAROKHI, Z., NEZAMZADEH-EJHIEH, A. **As-synthesized ZSM-5 zeolite as a suitable support for increasing the photoactivity of semiconductors in a typical photodegradation process.** Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 39, p. 265–275, 2015.

SOON, A.N., HAMEED, B.H. **Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process.** Desalination, vol. 269, p.1–16, 2011.

TREACY, M. M. J., HIGGINS, J. B., **Collection of Simulated XRD powder patterns for zeolites,** 4ª Edição. Elsevier, Amsterdam, 2001.

ZAMORA, R. M. R. **Process for producing a fenton-type nanocatalyst of iron oxide nanoparticles supported in porous materials for the oxidation of pollutants present in water.** MX2012000450, 2013.

YANG, J., YANG, L., FENGYU, Q., AHMAD, U., XIANG, W. **Visible-light-driven photocatalytic properties of simply synthesized a-Iron(III)oxide nanourchins.** Journal of Colloid and Interface Science vol. 451, p. 93–100, 2015.