



Otimização do processo de remoção de azo corante em sistema foto-Fenton utilizando catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ empregando Metodologia de Superfície de Resposta.

Fernanda C. Drumm, Jivago S. de Oliveira, Raquel C. Kuhn, 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 ; raquelckuhn@yahoo.com.br ; efoletto@gmail.com ; jahn@smail.ufsm.br)

Resumo

Este trabalho avaliou a descoloração de uma solução contendo corante vermelho amaranço, em reação foto-Fenton, utilizando como catalisador a zeólita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$. Foi avaliado a influência das variáveis independentes pH e teor de H_2O_2 no grau de descoloração do corante empregando Metodologia de Superfície de Resposta. A zeólita ZSM-5 foi sintetizada através do processo hidrotérmico empregando gel nucleante como indutor da fase MFI. Óxido de ferro foi depositado sobre a zeólita por impregnação incipiente. A caracterização do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ foi feita por difração de raios-X (DRX) e por análise de superfície (BET). Os resultados indicaram que o pH foi a variável com mais efeito no grau de descoloração do azo corante. As condições ótimas de reação foram pH inicial= 2,5 e a quantidade de H_2O_2 =10 mM para uma solução de corante com concentração de 50 mg/L e 0,5g/l do catalisador. A ZSM-5 impregnada com ferro mostrou ser um catalisador eficiente para descoloração, aonde na condição ótima a eficiência de descoloração chegou a 98,9 % num tempo de 60 min.

Palavras-chave: Foto-Fenton. ZSM-5. Otimização

Área Temática: Águas Residuárias.

Optimization of the azo dye removal process in photo-Fenton system using catalyst $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ using Response Surface Methodology.

Abstract

This study evaluated the discoloration of a solution containing amaranth red dye, a photo-Fenton reaction, using as catalyst zeolite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$. It assessed the influence of the independent variables pH and H_2O_2 content in the degree of discoloration of the dye using Response Surface Methodology. The zeolite ZSM-5 was synthesized by hydrothermal process using nucleating gel to induce the MFI phase. Iron oxide was deposited on the zeolite by incipient wetness impregnation. The characterization of the catalyst $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ was made by X-ray diffraction (XRD) and surface analysis (BET). The results indicated that the pH was the variable with effect on the azo dye decolorization degree. The optimum reaction conditions were initial pH = 2.5 and the amount of H_2O_2 = 10 mM for a dye solution with a concentration of 50 mg / L and 0.5g / liter of the catalyst. The ZSM-5 impregnated with iron was found to be an efficient catalyst for bleaching, where the optimum condition discoloration efficiency reached 98.9% at a time of 60 min.

Keywords: Photo-Fenton. ZSM-5. Optimization

Thematic area: Wastewater



1. Introdução

As indústrias têxteis e de alimentos utilizam em seus processo produtivos grandes quantidades de compostos azo, com a finalidade de atribuir cor a seus produtos. Esses corantes possuem baixa degradabilidade frente aos métodos tradicionais utilizados em seu tratamento, levando ao descarte de um efluente com alto índice de coloração já que são facilmente detectados visualmente em concentrações superiores a 1 ppm (1 mg/L) (SILVA et al., 2008).

Processos industriais que envolvem a oxidação avançada de efluentes corados empregando processos Fenton e foto-Fenton vêm recebendo grande atenção devido sua eficiência na descoloração, facilidade de operação e custos operacionais relativamente baixos (ARSLAN-ALATON et al., 2009). Em função dos problemas apresentados pela utilização de catalisadores homogêneos, que envolve etapa posterior para sua remoção, muitos estudos têm sido realizados para desenvolver catalisadores que permitam realizar a reação em sistema heterogêneo, onde o Ferro é imobilizado sobre suportes sólidos, permitindo fácil remoção da solução após reação em sistema Fenton ou Foto-Fenton, permitindo sua reutilização no processo (MACDONALD et al., 2014).

O ferro suportado em zeólitas vem demonstrando ser um catalisador promissor em fase sólida heterogênea na oxidação de moléculas orgânicas (SASHKINAA et al., 2014). As zeólitas são consideradas ótimos suportes, devido a sua baixa polaridade, grande área superficial, bem como elevada capacidade de adsorção (ALWASH, et al., 2012). Recentemente, alguns trabalhos têm relatado que os catalisadores heterogêneos à base de zeólitas contendo ferro, tais como a ZSM-5, podem fornecer melhorias na atividade catalíticas do processo (KASIRI, et al., 2008; ALEKSIC et al., 2010).

De modo a se obter os melhores resultados de eficiência na remoção da cor dos efluentes, as variáveis envolvidas na reação foto-Fenton devem ser otimizadas. Os métodos clássicos para avaliar os fatores envolvidos geralmente necessitam de muitos experimentos e não consideram os efeitos de interação entre as variáveis. Uma alternativa é a metodologia de superfície de resposta (MSR), a qual minimiza o número de experimentos, considera os efeitos de interação, além de gerar modelos estatisticamente preditivos para representar a resposta em função das variáveis de estudo (DOTTO et al., 2012).

Neste trabalho objetivou-se investigar a descoloração de uma solução contendo corante vermelho amarantho através da reação foto-Fenton usando como catalisador óxido de ferro suportado sobre uma zeólita ZSM-5 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$). Os efeitos dos parâmetros teor H_2O_2 e pH inicial da solução sobre a eficiência de descoloração da solução foram otimizados, utilizando-se da metodologia de superfície de resposta (MSR).

2. Materiais e Métodos

2.1 Síntese e caracterização do catalisador

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, técnica que permite a obtenção desta estrutura com elevada cristalinidade com baixo período de cristalização. 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: SiO_2 : 0,3 Na_2O : 0,05 TPA_2O : 24 H_2O : 0,3 OH^- .

Como fonte de silício foram empregados silicato de sódio (Na_2SiO_3 , Sigma Aldrich, 53,0 % Na_2O , 47,0 % SiO_2) e sílica fumê (SiO_2 , Sigma Aldrich, 0,2 – 0,3 μm). Como fonte de alumínio foi empregado sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Sigma Aldrich). Na preparação do



gel nucleante foi empregado hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) (Sigma Aldrich, 20% v/v). Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , 95,0 %, Vetec) foi empregado para reduzir a alcalinidade do meio.

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 Fe_2O_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 formação do Fe_2O_3 sobre o suporte, por decomposição do nitrato, foi obtida ao submeter a amostra a tratamento térmico, a 250 °C por 4 h em forno mufla (Forno 3000 3P EDG).

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 α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 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.

2.2 Delineamento experimental e otimização

Foi utilizado um foto reator em batelada constituído de um tubo de vidro transparente de 250 ml, uma lâmpada econômica fluorescente (85 W, Philips, eficiência de luminosidade = 65 lumens/W), a 10 cm de distância da superfície da solução dentro do reator, instalado no interior de compartimento fechado para evitar a radiação do ambiente.

Os ensaios catalíticos foram realizados empregando 100 ml do azo corante Vermelho Amaranto ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$), concentração de 50 mg L^{-1} , massa de catalisador de 0,5g. L^{-1} . O processo foto-Fenton foi otimizado pela Metodologia de Superfície de Resposta (MRS), através de um delineamento composto central rotacional (DCCR) o qual compreendeu um planejamento estatístico fatorial 2^2 , com 3 repetições no ponto central, tendo como variável dependente a eficiência de descoloração (ED) e variáveis independentes o pH e o peróxido de hidrogênio (Tabela 1). O programa STATISTICA (trial versão 10.0) foi utilizado para a análise dos dados. Os resultados experimentais relacionados a degradação do corante foram ajustados a um modelo matemático quadrático apresentado na equação 1.

$$ED = k_0 + k_1x_1 + k_2x_2 + k_{12}x_1.x_2 + k_{11}x_1^2 + k_{22}x_2^2 \quad \text{Eq. 1}$$

onde: ED = Eficiência de descoloração (%); x_1 = pH; x_2 = H_2O_2 (mM)

Antes de iniciar os ensaios foto-fenton a solução contendo o corante e catalisador foi mantida sob agitação, no escuro, até o equilíbrio de adsorção no sistema ser atingido. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. As amostragens foram realizadas com auxílio de seringa acoplada a filtros (Nylon, PVDF, 13 mm x 0,45 μm) antes do início da



reação foto-Fenton e nos tempos de 10, 20, 30, e 60 minutos. A concentração do corante foi determinada por leitura da absorvância num espectrofotômetro de UV-vis (Bel Photonics, SP1105) a um comprimento de onda máximo de 525 nm. A porcentagem de eficiência de descoloração (ED) foi determinada utilizando a Equação 2.

$$ED (\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

onde: C_t é a absorvância após o tempo de reação t ; C_0 é a concentração inicial de corante, antes da descoloração.

Tabela 1 - O delineamento experimental aplicado para descoloração da solução

Variável independente	Código	Valores dos níveis codificados				
		-1,41	-1	0	1	1,41
pH	x_1	2,0	2,3	3,0	3,7	4,0
H ₂ O ₂	x_2 (mM)	3,0	4,5	8,0	11,5	13,0

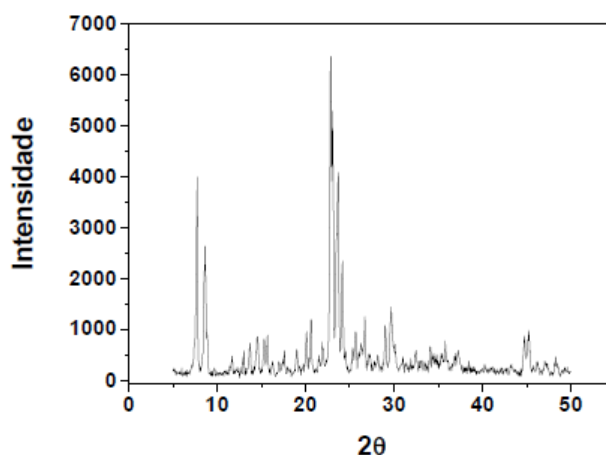
3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do catalisador

A figura 1 apresenta o difratograma de raios X da amostra Fe₂O₃/ZSM-5 onde pode-se verificar a formação de picos característicos da estrutura MFI da zeólita ZSM-5 (Folletto, 2000). Não foi possível identificar na amostra os picos característicos do Fe₂O₃, que aparecem em 2θ de 32,1 e 36,6, devido ao baixo teor deste óxido na amostra.

De acordo com análise das propriedades texturais, realizadas por BET, o catalisador Fe₂O₃/ZSM-5 apresentou áreas BET e de microporos de 224 m²/g e 174 m²/g, sendo de 0,132 cm³/g o volume total de poros.

Figura 1- DRX da Fe₂O₃/ZSM-5



3.2 Metodologia de superfície de resposta

Com o objetivo de obter as condições ótimas de remoção do corante pelo processo foto-Fenton, a eficiência de descoloração (ED) foi otimizada utilizando a Metodologia de Superfície de Reposta (MSR). Os resultados encontrados após o tempo de 60 minutos dos ensaios estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Resultados da eficiência de descoloração de acordo com o DCCR, 2²

pH	H ₂ O ₂	ED (%)
-1 (2,30)	-1 (4,5)	83,32
1 (3,7)	-1 (4,5)	31,40
-1 (2,30)	1 (3,7)	98,92
1 (3,7)	1 (3,7)	36,25
0 (3,0)	0 (8,0)	95,64
0 (3,0)	0 (8,0)	95,52
0 (3,0)	0 (8,0)	96,66
-1,41 (2,0)	0 (8,0)	97,38
1,41 (4,0)	0 (8,0)	28,7
0 (3,0)	-1,41 (3,0)	68,60
0 (3,0)	1,41 (13,0)	98,07

Para verificar a significância do pH e do peróxido de hidrogênio e suas interações sobre a descoloração, foi utilizado o gráfico de Pareto (Figura 2), onde é possível verificar que somente a interação entre o H₂O₂ e o pH não foi significativo pois apresentou valor de $p < 0,05$. O pH foi a variável mais significativa no sistema, apresentando valor negativo indicativo de que sua elevação no meio reacional é prejudicial a degradação do corante. Ahmad (2015) constatou comportamento semelhante em ensaios realizados na degradação do azo corante azul ácido, em sistema foto-Fenton empregando como catalisador Fe-ZSM-5. Já o teor de peróxido apresentou valor positivo, indicativo de que sua elevação no meio reacional é benéfica à degradação do corante.

Com base no gráfico de Pareto, a tabela de análise da variância - ANOVA, (tabela 3) e o modelo que prediz a eficiência de descoloração (equação 2) foram obtidos, considerando somente os efeitos significativos. Neste caso os termos para x_1 (pH), x_2 (H₂O₂), x_1^2 e x_2^2 foram significativos.

$$ED = 95,98 - 26,50 x_1 + 7,77 x_2 - 19,23 x_1^2 - 9,02 x_2^2 \quad \text{Eq. 2}$$

Figura 2 - Gráfico de Pareto

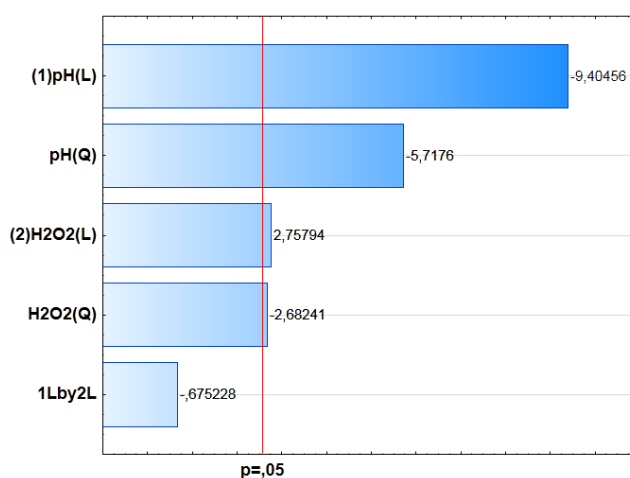




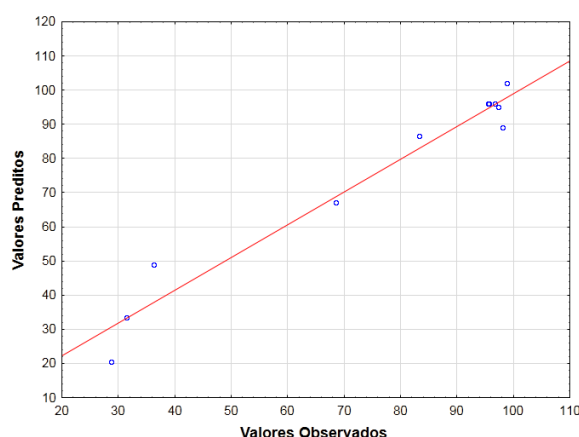
Tabela 3 - Análise de variância (ANOVA)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	F _{cal}
Regressão	8229,45	4	2057,36	35,70
Resíduos	345,72	6	57,62	
Total	8575,17	10	857,51	

$$(R^2) = 95,96 ; F_{\text{tab}} (4;6;0,05) = 4,53$$

O ajuste do modelo foi verificado pela obtenção do coeficiente de determinação, que quanto mais próximo da unidade, mais forte o modelo e melhor prediz a resposta. Para o modelo apresentado na equação 2 o coeficiente de determinação foi de 0,959. O valor de F calculado ($F_{\text{CALC}} = 35,70$) foi 7,9 vezes maior que do F tabelado ($F_{\text{TAB}} = 4,53$). Além disso, a validade do modelo pode ser observada através da correlação entre os valores preditos e observados (Figura 3), a qual mostra que os valores experimentais seguem a tendência do modelo. Os dados acima apresentados dão forte indicativo de que o modelo se adapta bem aos valores experimentais, fornecendo uma excelente explicação das relações existentes entre as variáveis independentes (pH e H_2O_2) com a resposta (eficiência de descoloração).

Figura 3- Valores preditos vs. observados



Uma vez que o modelo é adequado do ponto de vista estatístico, este foi utilizado para construir as superfícies de respostas às quais representam a eficiência da descoloração (ED) em função das variáveis independentes estudadas.

As figuras 4 e 5 mostram os efeitos do número de milimoles de H_2O_2 e do pH na descoloração do azo corante vermelho amaranço. Em sistema foto-Fenton, a concentração de peróxido normalmente é um fator importante que pode afetar de forma significativa a degradação de moléculas orgânicas, pois esta diretamente relacionada com formação de radicais hidroxila. A partir da análise da figura 4 pode-se verificar que a conversão do corante aumenta com a elevação do número de mols do H_2O_2 na faixa de 3 a 12 mmols, apresentando pequena diminuição para valores mais elevados do oxidante. Com a elevação da concentração de H_2O_2 no meio reacional ocorre um aumento no número de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) formados afetando de forma positiva a descoloração do meio. No entanto em concentrações muito elevadas de H_2O_2 , este acaba ficando em excesso, reagindo com os radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) e formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) o qual é menos efetivo na oxidação das moléculas orgânicas, o que explica a diminuição no desempenho (Hassan et al., 2011).

Constatou-se que a variação do pH afetou de forma significativa a conversão do corante nas condições de ensaio realizadas neste trabalho. Verificou-se, para todos os teores de H_2O_2 ensaiados, que para valores de pH superiores a 2 ocorreu elevação na quantidade de



corante decomposto, passando por um máximo, que ficou na ordem 2,5, caindo, de forma acentuada para valores de pH maiores. Queiroz et al. (2015) verificou comportamento semelhante em ensaios realizados com o corante Orange II (Laranja II) empregando como catalisador a zeólita ZSM-5 com ferro (Fe/ZSM-5).

Através da análise da figura 5 pode-se verificar que as maiores conversões próximas a 100% são obtidas para pH na faixa de 2,3 – 2,8 e teores de H_2O_2 na faixa de 8 – 12 mM, com ponto ótimo em pH de 2,5 e concentração de H_2O_2 de 10 mM. Os valores ótimos de pH obtidos neste trabalho são semelhantes aos obtidos em estudos relatados na literatura, para o tratamento de soluções contendo corante com zeólitas, Fe-Y (Hassan et. al. 2011) e Fe/ZSM-5 (Queiros et. al., 2015). Para confirmar a validade do modelo foram realizados dois experimentos adicionais empregando as condições ótimas, onde foi determinado um valor médio de conversão de 98,9 %, demonstrando que este método é adequado para otimizar as condições de operação em sistema foto-Fenton heterogêneo empregando óxido de ferro suportado em zeólita ZSM-5 como catalisador.

Figura 4- Superfície de Resposta

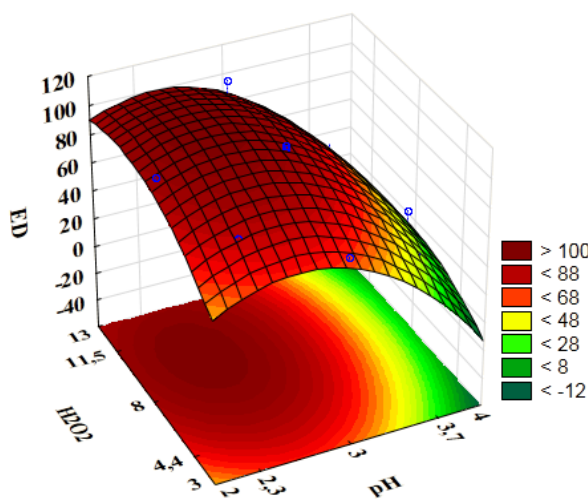
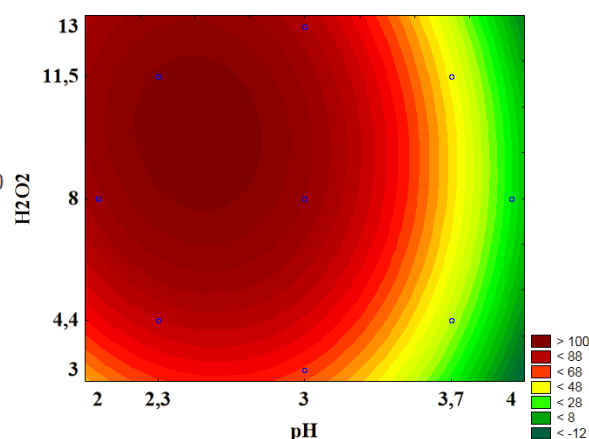


Figura 5- Superfície de contorno



4. Conclusões

O catalisador $Fe_2O_3/ZSM-5$ sintetizado provou ser eficaz na descoloração de uma solução contendo um azo corante através do processo foto-Fenton. Verificou-se que o pH da solução foi o fator mais significativo tendo maior influência no grau de conversão. Os resultados encontrados mostraram que na região de pH entre 2,3- 2,8 e para quantidades de H_2O_2 entre 8mM - 12 Mm foram verificados altos índices de descoloração. O ponto ótimo encontrado foi para pH de 2,5 e concentração de H_2O_2 de 10 mM.

5. Referências Bibliográficas

- ALEKSIĆ, M., KUŠIĆ, H., KOPRIVANAC, N., LESZCZYNSKA, D., BOŽIĆ, L. A. **Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water-The application of zeolite assisted AOPs.** Desalination, v. 257, n. 1-3, p. 22-29 2010.
- ALWASH, A. H., ZUHAIRI, A. A., ISMAIL, N. **Zeolite Y encapsulated with Fe-TiO₂ for ultrasound-assisted degradation of amaranth dye in water.** Journal of Hazardous Materials, v. 233-234, p.184-193, 2012.



- AHMAD, M., ASGHAR, A., RAMAN, A. A. A., DAUD W. M. A. W. **Enhancement of Treatment Efficiency of Recalcitrant Wastewater Containing Textile Dyes Using a Newly Developed Iron Zeolite Socony Mobil-5 Heterogeneous Catalyst.** Journal Plos one, p.1- 23, 2015.
- ARSLAN-ALATON, I., TURELI, G., ÖLMEZ-HANC, T. **Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 202, p. 142-153, 2009.
- DOTTO, G.L., ESQUERDO, V.M., VIEIRA, M.L.G., PINTO, L. A. A. **Optimization and kinetic analysis of food dyes biosorption by Spirulina platensis.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v.91, p.234– 241, 2012.
- FOLETTTO, 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.
- HASSAN, H., HAMEED, B.H. **Oxidative decolorization of Acid Red 1 solutions by Fe–zeolite Y type catalyst.** Desalination, v.276, p. 45-52, 2011.
- KASIRI, M. B., ALEBOYEH, H., ALEBOYEH, A. **Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 84, ed. 1-2 p. 9–15, 2008.
- 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° WO2006-087337, 2006.
- MACDONALD, M. J., WU, Z., RUZICKA J. Y., GOLOVKO V., TSANG D. C.W., YIP, A.C.K. **Catalytic consequences of charge-balancing cations in zeolite during photo-Fenton oxidation of formaldehyde in alkaline conditions.** Separation and Purification Technology, v.125, p. 269-274, 2014.
- QUEIRÓS, S., MORAIS, V., RODRIGUES, C. S.D. , MALDONADO-HODAR F.J., MADEIRA, L. M. **Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a continuous stirred tank reactor.** Separation and Purification Technology, v. 141, p.135-245, 2015.
- SASHKINA K. A., PARKHOMCHUK E.V., RUDINA N.A. , PARMON V.N. **The role of zeolite Fe-ZSM-5 porous structure for heterogeneous Fenton catalyst activity and stability.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 189, p. 181-188, 2014.
- SILVA, C. P., MARMITT, S., HAETINGER, C., STÜLP, S. **Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico.** Engenharia Sanitária e Ambiental. v.13, n° 1, p. 73-77, 2008.
- 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.