



# FOTOCATALISADORES DE FERRO SUPORTADO EM ZEÓLITA A E CARVÃO ATIVADO PARA O TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS

J. S. DELAVA<sup>1</sup>, A. V. REICHERT<sup>1</sup>, L. D. FIORENTIN-FERRARI<sup>1</sup>, V. SLUSARSKI-SANTANA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: julianadelava@hotmail.com

**RESUMO** – Neste trabalho, avaliou-se a atividade fotocatalítica de catalisadores de ferro suportados em zeólita A e carvão ativado na degradação de soluções dos corantes sintéticos *C.I. Reactive Blue 222* e *C.I. Reactive Blue 250* (10 mg L<sup>-1</sup>) sob radiação UV. Os catalisadores foram preparados pelos métodos de impregnação úmida e seca nos teores de 5 e 10% (% mássica) de Fe<sup>+3</sup>, caracterizados por difração de raios X (DRX) e ponto de carga nula (pH<sub>PCZ</sub>), e submetidos a ensaios fotocatalíticos de 5 h de duração. Todos os fotocatalisadores proporcionaram descoloração superior a 95%, porém o mais eficiente foi o 10% Fe<sup>+3</sup>/A (u) em termos de quebra dos grupos cromóforos, aromáticos e intermediários formados, devido ao seu ponto de carga nula (pH<sub>PCZ</sub> = 8,3). Desta forma, ferro suportado em carvão ativado, mas principalmente em zeólita A, são eficientes fotocatalisadores para a remediação de resíduos líquidos contaminados com corantes.

## 1. INTRODUÇÃO

Na indústria têxtil, o processo de tingimento das fibras dos tecidos gera alto volume de efluentes, os quais possuem intensa coloração, devido à presença de corantes, além de elevada carga orgânica (Guaratini e Zaroni, 1999). Estes, quando dispostos no meio ambiente, podem comprometer a fotossíntese de plantas aquáticas, as populações microbianas e os mamíferos (El-Haddad *et al.*, 2014). Desta forma, torna-se extremamente necessário submeter os efluentes têxteis a tratamentos adequados antes do descarte. Dentre os métodos de tratamento convencionalmente utilizados, os tratamentos biológicos são ineficazes na remoção de corantes têxteis, enquanto que os processos físicos geram poluentes secundários (El-Haddad *et al.*, 2014). Uma alternativa eficiente de tratamento é a fotocatalise heterogênea, um processo oxidativo avançado (POA) que consiste na ativação de um semicondutor, como o óxido de ferro, por luz solar ou artificial, gerando radicais hidroxila (•OH) altamente oxidantes (Nogueira e Jardim, 1997). O uso de catalisadores imobilizados em suportes, como zeólitas e carvão ativado, é uma alternativa para resolver o inconveniente da dificuldade de separação do catalisador ao término do processo (Merg *et al.*, 2010; Watanabe *et al.*, 2015).

Desta forma, este trabalho teve por objetivo avaliar a atividade fotocatalítica de catalisadores de ferro suportado em zeólita A e em carvão ativado na degradação dos corantes

sintéticos *C.I. Reactive Blue 222* e *C.I. Reactive Blue 250*, na concentração  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizando radiação preferencialmente UV.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores suportados em zeólita A (A) e carvão ativado (CA) foram preparados pelos métodos de impregnação úmida (u) e seca (s) nos teores de 5 e 10% (% mássica) de  $\text{Fe}^{+3}$ , a partir de uma solução precursora de ferrocianeto de potássio II. A impregnação úmida consistiu da mistura da solução precursora com o suporte, zeólita A e carvão ativado, previamente secos a  $100^\circ\text{C}/24 \text{ h}$ , na proporção de 10:1. A mistura foi levada ao rotaevaporador sob vácuo, e o material resultante foi seco em estufa a  $60^\circ\text{C}/44 \text{ h}$  e calcinado em mufla a  $500^\circ\text{C}/5 \text{ h}$ , obtendo-se, assim, os catalisadores: 10%  $\text{Fe}^{+3}/\text{A}$  (u), 5%  $\text{Fe}^{+3}/\text{CA}$  e 10%  $\text{Fe}^{+3}/\text{CA}$  (u). Os catalisadores preparados por impregnação seca foram obtidos pelo gotejamento da solução precursora sobre o suporte, com agitação manual em grau e pistilo, nas proporções de 2:1 para o teor de 5% e 1:1 para o teor de 10% de fase ativa. O material resultante foi seco e calcinado nas mesmas condições, obtendo-se assim os catalisadores: 5%  $\text{Fe}^{+3}/\text{A}$  (s), 10%  $\text{Fe}^{+3}/\text{A}$  (s), 5%  $\text{Fe}^{+3}/\text{CA}$  (s) e 10%  $\text{Fe}^{+3}/\text{CA}$  (s).

Os 7 catalisadores preparados foram caracterizados por difração de raios X (DRX) (Difratômetro de raios X Bruker D8 Advance) e ponto de carga nula ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) (Slusarski-Santana *et al.*, 2017), e então submetidos a ensaios fotocatalíticos. Estes ensaios consistiram em dispersar o catalisador na solução ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) de corante têxtil (*C.I. RB-222* e *C.I. RB-250*) sob radiação luminosa preferencialmente UV, e coletar amostras em intervalos de 30 min durante 5 h, e os espectros de absorção UV-Vis foram avaliados entre 200 e 700 nm (espectrofotômetro Shimadzu UV-1800). Também monitorou-se o pH e condutividade das amostras inicial e final. Os dados da cinética de descoloração foram ajustados pelo modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood (El-Haddad *et al.*, 2014), a fim de determinar-se a constante específica de velocidade. A porcentagem de descoloração das soluções foi calculada segundo a equação apresentada por El-Haddad *et al.* (2014).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

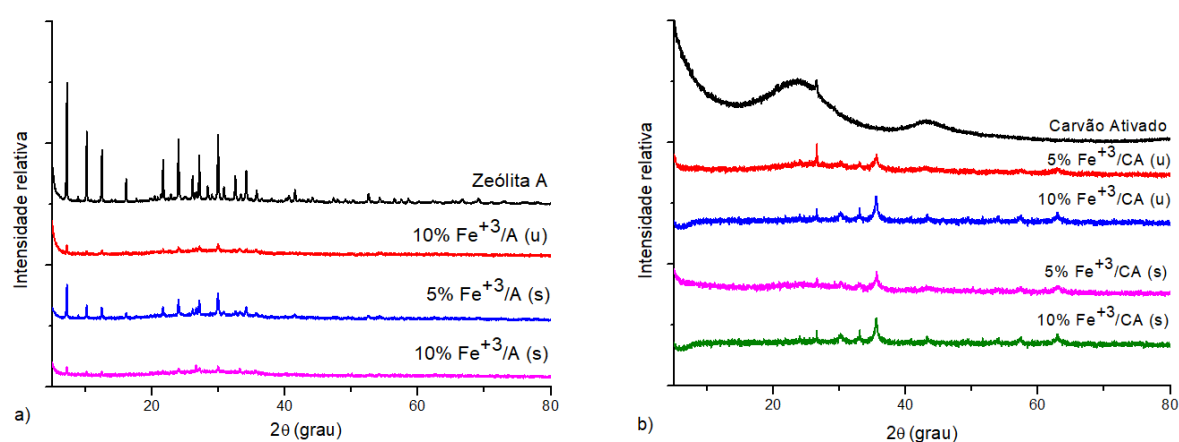
### 1.1. Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas dos fotocatalisadores e dos suportes estão apresentadas na Figura 1. Verificou-se que todas as impregnações de ferro em zeólita A reduziram os picos característicos deste material, entretanto, os teores de 10% resultaram em reduções mais significativas. Esta redução dos picos pode estar associada à obstrução dos poros do suporte, que modifica a estrutura cristalina do material (Merg *et al.*, 2010), e a diferença entre as modificações ocasionadas pelos teores de 5% e 10%, pode ser resultado das diferentes quantidades de óxido impregnado para cada teor. No caso do carvão ativado, sua estrutura amorfa se manteve após a impregnação do ferro e pode-se observar um pico em  $2\theta = 36^\circ$  referente à magnetita (Diniz *et al.*, 2015).

Em relação ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , os catalisadores 10%  $\text{Fe}^{+3}/\text{A}$  (u), 5%  $\text{Fe}^{+3}/\text{A}$  (s) e 10%  $\text{Fe}^{+3}/\text{A}$  (s): apresentaram  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de 9,7; 8,3 e 8,9; respectivamente. Verificou-se uma redução em relação ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  da zeólita A (10,2), indicando a predominância do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do óxido impregnado, cujo

valor para a magnetita é igual a 6,4 (Mamindy-Pajany *et al.*, 2011). Desta forma, supõe-se que houve um espalhamento uniforme do óxido sobre a zeólita A, de acordo com o apresentado por Watanabe *et al.* (2015). Já os catalisadores suportados em carvão ativado apresentaram praticamente o mesmo  $pH_{PCZ}$  (7,1; 7,2; 7,0 e 7,3, para 5%  $Fe^{+3}/CA$  (u), 10%  $Fe^{+3}/CA$  (u), 5%  $Fe^{+3}/CA$  (s) e 10%  $Fe^{+3}/CA$  (s), respectivamente) e bem próximo ao  $pH_{PCZ}$  do suporte (6,9), evidenciando a predominância do  $pH_{PCZ}$  do carvão ativado e indicando, possivelmente, a formação de aglomerados de óxido sobre o suporte (Watanabe *et al.*, 2015).

Figura 1 – Difratogramas dos catalisadores suportados em (a) Zeólita A e (b) Carvão ativado e seus respectivos suportes.



## 1.2. Ensaios fotocatalíticos

As curvas de concentração relativa ( $C/C_0$ ) em função do tempo de tratamento (perfil de descoloração) estão expostas na Figura 2. Pode-se verificar descoloração superior a 95% após todos os tratamentos, porém os catalisadores suportados em zeólita A se mostraram mais eficientes, como é o caso do 10%  $Fe^{+3}/A$  (u) que necessitou de apenas 60 min de irradiação para degradar praticamente 100%. Essa superioridade dos catalisadores suportados em zeólita A pode ser atribuída ao seu ponto de carga nula. O  $pH_{PCZ}$  dos catalisadores suportados em zeólita foi maior que o pH das soluções dos corantes RB-222 e RB-250 (8,2 e 7,9, respectivamente), fazendo com que a superfície dos catalisadores adquira carga líquida positiva e interaja melhor com as soluções aniônicas (Watanabe *et al.*, 2015).

A rapidez com que uma reação química acontece é descrita pela constante específica de velocidade, pois quanto maior a constante, maior a velocidade da reação. A partir de um ajuste exponencial dos dados e comparação com o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (El-Haddad *et al.*, 2014), determinou-se a constante específica de pseudo-primeira ordem ( $k_{ap}$ ) das reações de degradação, cujos valores encontram-se na Tabela 1. Dentre os catalisadores suportados em zeólita A, a maior  $k_{ap}$  foi obtida para o 10%  $Fe^{+3}/A$  (u) com ambos os corantes, já o 5%  $Fe^{+3}/CA$  (s) foi o mais eficiente dentre os catalisadores suportados em carvão ativado, independente do corante.

Verifica-se que para um mesmo método de impregnação (seco ou úmido), o aumento do teor de fase ativa reduziu a velocidade de descoloração de ambos os corantes (Tabela 1), pois

geralmente quanto maior a quantidade de moléculas depositadas sobre o suporte, maior a obstrução dos poros e menor a área superficial específica disponível para as reações fotocatalíticas (Anandan *et al.*, 2006).

Figura 2 – Degradação do corante RB-222 utilizando os catalisadores suportados em (a) zeólita A e (b) carvão ativado e degradação do corante RB-250 empregando os catalisadores suportados em (c) zeólita A e (d) carvão ativado.

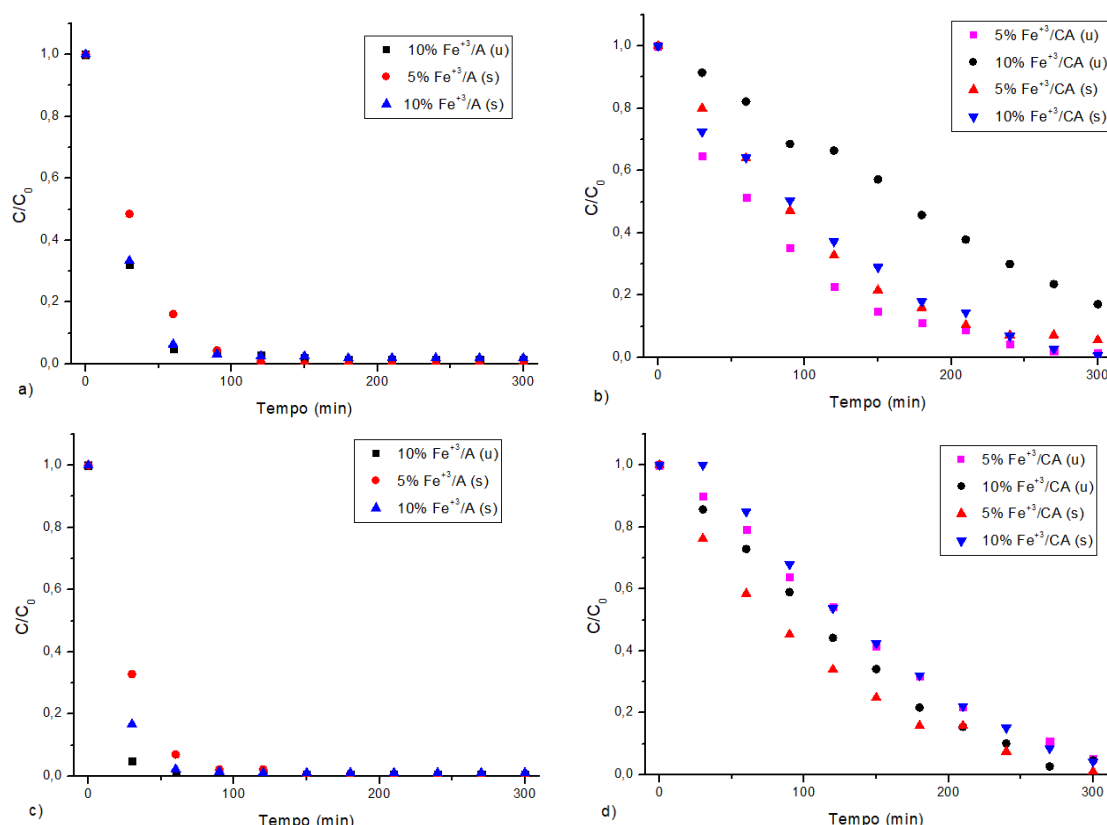


Tabela 1 – Constantes específica de velocidade para a degradação dos corantes RB-222 e RB-250 utilizando os catalisadores suportados

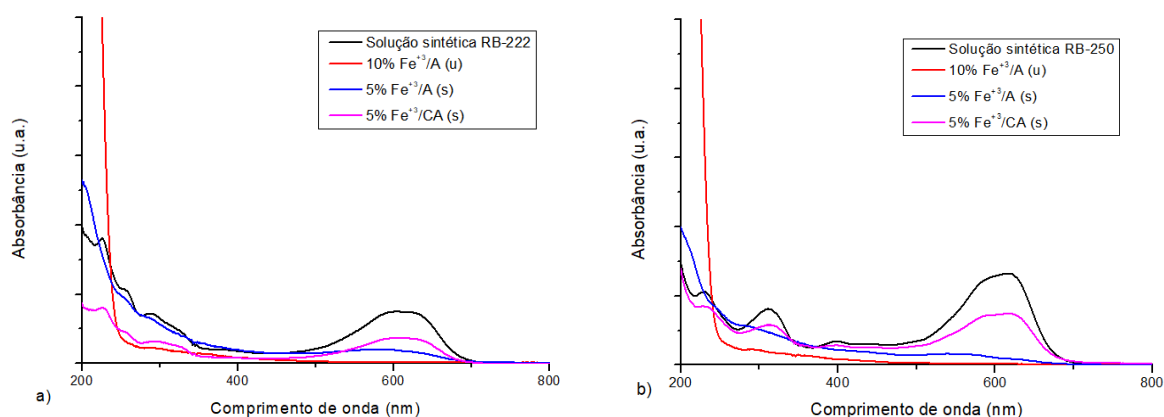
Fotocatalisador	$k_{ap}$ ( $\text{min}^{-1}$ )		Fotocatalisador	$k_{ap}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	
	RB-222	RB-250		RB-222	RB-250
10% $\text{Fe}^{+3}/\text{A}$ (u)	$0,0442 \pm 0,0017$	$0,0997 \pm 0,0016$	5% $\text{Fe}^{+3}/\text{CA}$ (u)	$0,0083 \pm 0,0008$	$0,0058 \pm 0,0011$
5% $\text{Fe}^{+3}/\text{A}$ (s)	$0,0424 \pm 0,0016$	$0,0846 \pm 0,0014$	10% $\text{Fe}^{+3}/\text{CA}$ (u)	$0,0023 \pm 0,0007$	$0,0042 \pm 0,0008$
10% $\text{Fe}^{+3}/\text{A}$ (s)	$0,0223 \pm 0,0004$	$0,0571 \pm 0,0024$	5% $\text{Fe}^{+3}/\text{CA}$ (s)	$0,0095 \pm 0,0010$	$0,0071 \pm 0,0005$
			10% $\text{Fe}^{+3}/\text{CA}$ (s)	$0,0052 \pm 0,0004$	$0,0030 \pm 0,0007$

Em relação ao método de impregnação, os catalisadores suportados em zeólita A e preparados por impregnação úmida proporcionaram descoloração mais rápida, independente do corante (Tabela 1), o que pode ser explicado pela maior dispersão metálica sobre o suporte (Pereira *et al.*, 2016), resultando em melhor contato entre óxido e suporte e favorecendo uma impregnação mais uniforme.

Já ao se analisar os catalisadores suportados em carvão ativado, nota-se que os maiores valores de  $k_{ap}$  foram obtidos com os catalisadores preparados pelo método da impregnação seca, e isso pode estar associado à hidrofobicidade do carvão ativado (Halim *et al.*, 2010). A impregnação úmida utiliza um grande volume de água, quando comparada à impregnação seca, o que pode ter desfavorecido a interação entre o carvão e a solução precursora, interferindo, portanto, na deposição do ferro sobre o suporte. A zeólita, por outro lado, é hidrofílica e possui excelente capacidade de troca iônica (Halim *et al.*, 2010).

Como os catalisadores suportados em zeólita A foram capazes de descolorir as soluções em 60 min, os espectros de absorção UV-Vis foram analisados neste tempo de tratamento (Figura 3), a fim de verificar-se a diferença entre os tratamentos com diferentes suportes. Verificou-se redução de picos na região de 300 nm e 400-650 nm, evidenciando a quebra de grupos aromáticos e cromóforos, respectivamente, presentes nas moléculas dos corantes (Souza e Zamora, 2005). Observou-se picos mais elevados na região de 200 nm após o tratamento com 10%  $Fe^{+3}/A$  (u), o que pode indicar a formação de moléculas mais simples, ou seja, o rompimento de moléculas complexas, pela mineralização das soluções. Este resultado corrobora com o aumento da condutividade em cerca de 10 vezes observado após este tratamento.

Figura 3 – Espectros de absorção UV-Vis das soluções de corantes antes e após tratamento com os catalisadores suportados em zeólita e carvão ativado por 60 min.



## 4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados, verificou-se que os catalisadores de  $Fe^{+3}$  suportados em zeólita A e em carvão ativado foram eficientes no tratamento dos corantes *C.I. Reactive Blue 222* e *C.I. Reactive Blue 250*. A utilização da zeólita como suporte proporcionou uma degradação mais rápida e efetiva, removendo grupos aromáticos, cromóforos e intermediários formados na mineralização. Comparando-se diferentes teores de fase ativa e métodos de impregnação, tem-se que o catalisador 10%  $Fe^{+3}/A$  (u) é o mais adequado para o tratamento dos corantes têxteis em questão.

## 5. REFERÊNCIAS





- ANANDAN, S.; VINU, A.; VENKATACHALAM, N.; ARABINDO, B.; MURUGESAN, V. Photocatalytic activity of ZnO impregnated H $\beta$  and mechanical mix of ZnO/H $\beta$  in the degradation of monocrotophos in aqueous solution. *J. Mol. Cat.*, v. 256, n. 1, p. 312-320, 2006.
- DINIZ, V. C. S.; DANTAS, B. B.; FIGUEIREDO, A. R.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação microestrutural e magnética de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizada pelo método de reação de combustão. *Cerâmica*, v. 61, p. 298-302, 2015.
- EL-HADDAD, M.; REGTI, A.; LAAMARI, M. R.; MAMOUNI, R.; SAFFAJ, N. Use of Fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions. *J. Mater. Environ. Sci.*, v. 5, p. 667-674, 2014.
- GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Quím. Nova*, v.23, p. 71-78, 1999.
- HALIM, A. A.; HAMIDI, A. A.; JOHARI, M. A. M.; ARIFFIN, K. S. Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composites materials in landfill leachate treatment. *Desalin.*, v. 262, p. 31-35, 2010.
- MAMINDY-PAJANY, Y.; HUREL, C.; MARNIER, N.; ROMÉO, M. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalin.*, v. 281, p. 93-99, 2011.
- MERG, J. C.; ROSSET, F.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. *Quím. Nova*, v. 33, p. 1525-1528, 2010.
- NOGUEIRA R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quím. Nova*, v. 21, p. 69-72, 1997.
- PEREIRA, C. E.; SANTOS, J. S. B.; CAVALCANTE, N. A.; ANDRADE, M. R. A.; SOUSA, B. V. Influência do método de incorporação da zircônia sulfatada na peneira molecular MCM-41. In Anais do 22º CBECIMAT, Natal, Brasil, 2016.
- SLUSARSKI-SANTANA, V.; CRIPA, C. R. B.; POZZEBON, L.; FALLAVIGNA, V. Comparação entre a Atividade Fotocatalítica do ZnO e TiO<sub>2</sub> Suportados em Zeólita 3A na Degradação do Corante *C.I. Reactive Blue 250*. In: 3º ENCONTRO DE PESQUISA DA FATEB - Conhecimento em Construção. 1 ed. Telêmaco Borba - PR: Editora FATEB, 2017, v.2, p. 189-204.
- SOUZA, C. R. L.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Quím. Nova*, v. 28, p. 226-228, 2005.
- WATANABE, M. C. C.; SCALIANTE, M. H. N. O.; FERNANDES-MACHADO; N. R. C. Degradação de corantes têxteis: Avaliação de catalisadores TiO<sub>2</sub>/NaY preparados por impregnação de micropartículas de TiO<sub>2</sub> dispersas. In: 11º COBEQIC, Campinas, Brasil, 2015.