

PREPARO DE CATALISADORES SUPORTADOS EM ZEÓLITA NaA COM DIFERENTES TEORES DE ZnO E Nb₂O₅ PARA UTILIZAÇÃO NA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL

G. B MEDEIROS¹, F. C. CAMILO¹, J. C. M. VICENTINI¹, F.A. da SILVA¹, N. R. C. FERNANDES-MACHADO¹ e M. H. N. OLSEN SCALIANTE¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: gabibm_23@hotmail.com

RESUMO – A utilização de fotocatalisadores na degradação de efluentes tem-se demonstrado eficiente devido as suas propriedades oxidativas, sendo necessário, portanto, a seleção de um catalisador adequado, o que inclui a fase ativa e suporte ideais. Assim, o presente trabalho teve como objetivo preparar fotocatalisadores de ZnO e Nb₂O₅ suportados em zeólita NaA para uso no tratamento de efluente têxtil sintético (solução de corante azul Color Index 250). Os catalisadores foram preparados com 2,5% e 5% (m/m) dos respectivos óxidos e caracterizados por análise textural, difração de raios-X e ponto de carga nulo, características essas que são parâmetros para análise da eficiência dos fotocatalisadores.

1. INTRODUÇÃO

Várias indústrias, tais como têxteis, tintas e vernizes, plásticos, papel e celulose e cosméticos usam diferentes tipos de corantes orgânicos e intermediários de corantes. No entanto, a presença desses pigmentos (alguns extremamente tóxicos) em efluentes representa uma grande ameaça para o ecossistema circundante (Arslan *et al.*, 2000). As características desses efluentes fazem com que os métodos convencionais de tratamento sejam insatisfatórios requerendo método alternativo suficientemente capaz de suprir as deficiências apresentadas pelos métodos de tratamento convencionais (Muthirulan *et al.*, 2013).

Desta forma, a fotocatalise heterogênea destaca-se por ser uma tecnologia destrutiva capaz de mineralizar completamente os poluentes orgânicos a partir do uso de catalisadores semicondutores de óxido metálico, tais como TiO₂, ZnO, CdS, WO₃, ZnS, Nb₂O₅ por luz solar ou artificial (Prado *et al.*, 2008). Brites (2011) afirma que muitos pesquisadores têm explorado a capacidade fotocatalítica do ZnO devido a seu desempenho na fotodegradação, sob radiação UV, de moléculas orgânicas em meio ácido e básico. A utilização desse óxido como fotocatalisador na degradação de corante têxtil pode ser vantajosa, pois, o óxido de Zinco (ZnO), além de abundante na natureza, não tóxico, não perigoso e de baixo custo, possui alta atividade fotocatalítica (Song *et al.*, 2014) e é eficiente na degradação de compostos tóxicos sob luz solar direta com energia de *band gap* de 3,2 eV (Costa *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2010). Também considerado como fotocatalisador o pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅), possui energia de *band gap* de 3,3 eV e apresenta características típicas de um hidrocolóide que não é estável.

Apesar das vantagens e potencial de aplicação desses óxidos há uma série de problemas referentes à aplicação (Muthirulan *et al.*, 2013) e muitos estudos são direcionados para a impregnação dos catalisadores em suportes adequados (Chong *et al.*, 2010). Pozzo *et al.* (1997) relataram o uso de diferentes suportes e dentre eles destaque para as zeólitas (Baile *et al.*, 2008; Wang *et al.* 2008; Alver e Metin, 2012). Dentre os métodos de impregnação dos óxidos semicondutores em matérias zeolíticas os métodos da impregnação úmida e de troca iônica se destacam (Wang *et al.*, 2008; Ozdemir *et al.*, 2009; Kondru *et al.*, 2009; Brites *et al.*, 2011, Mendes, 2013). Porém, novas tecnologias ainda se fazem necessárias. Desta forma o presente trabalho objetiva preparar catalisadores de ZnO e Nb₂O₅ com 2,5% e 5% (m/m) por impregnação úmida utilizando a zeólita NaA como suporte para serem utilizados na degradação de corante têxtil.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação dos catalisadores

Foram preparados 20 g de catalisadores com 2,5% e 5% em massa de Nb₂O₅ e de ZnO suportados em zeólita NaA (BAYLITH -3 mm) por impregnação úmida a partir de soluções dos precursores. Para a solubilização do ácido níobico (HY-340 CBMM, com 76,2% de Nb₂O₅) o mesmo foi suspenso em solução de ácido oxálico (NUCLEAR 0,5 mol.L⁻¹) na proporção de 34,3 mL de solução/g de ácido níobico. A suspensão reagiu por 24 h a 70 °C, obtendo no final uma solução límpida; no preparo da solução de zinco, utilizou-se nitrato de zinco (DINÂMICA P.A.) solubilizado. Em seguida, o material foi seco a 105 °C/24 h e calcinado a 500°C por 5 h.

2.2. Caracterização dos catalisadores

Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si e ²⁷Al: realizados em um equipamento da Marca Varian, modelo Mercury plus 300, 59,6132 MHz para a frequência do núcleo de ²⁹Si e 78,186 MHz para ²⁷Al, equipado com sonda de sólidos CP/MAS 7 mm. Tanto para as leituras de silício como de alumínio utilizou-se a técnica MAS (tempo de aquisição 0,050 s, pulso de 90°, temperatura ambiente e tempo de espera para reciclagem (d1) de 20 s). As amostras de silício foram analisadas em rotor de zircônia, 7 mm de diâmetro, com tampa de Kel-F com velocidade de rotação de 3,5 KHz. Já as amostras de alumínio foram analisadas em rotor de nitreto de silício, 7 mm, com tampa de Kel-F, e a velocidade de rotação foi de 6,5 KHz. Os espectros tiveram como referência externa o sinal do caulim (-91,16 ppm).

Análise textural: A análise textural foi realizada por meio de isotermas de equilíbrio de adsorção/dessorção física de N₂ a 77K utilizando QuantaChrome NOVA 1000.

Difração de raios-X: Utilizando difratômetro de Raios-X Bruker D8 Advance, 2teta de 5 a 70°, radiação CuKα, 0,24°/min na varredura, 40 kV e 50 mA. As linhas foram comparadas com os dados publicados pelo ICDD PDF₂ (Philips).

Ponto de carga nula (pH_{zpc}): 200 mg de catalisador, dissolvidos em 50 mL de água deionizada, e 200 mg do mesmo catalisador dissolvidos em 50 mL de KCl 1 molL⁻¹ sob agitação por 15 min. Após, utilizando pHmetro TECNAL pH METER TEC-2, o pH_{zpc} foi

determinado de acordo com Uehara e Gilman (CORINGA e WEBER, 2008), através da Equação 1 apresentada a seguir:

$$pH_{zpc} = 2 \cdot pH(KCl) - pH(H_2O) \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{27}Al

O espectro de RMN de ^{29}Si para a zeólita A apresentou um pico em -89,03 ppm, referente ao Si(3Al). A razão Si/Al determinada foi de 1,33. Pelo espectro de ^{27}Al , o deslocamento químico de -25,29 refere-se a presença de alumínio extra rede ou penta coordenado, enquanto para 57,89 o alumínio encontra-se coordenado de forma tetraédrico (estrutural).

3.2. Análise Textural

Com a impregnação dos óxidos nos suportes observou-se uma redução na área específica e na área de microporos, o que sugere a ocupação de alguns poros da zeólita pelos óxidos (Tabela 1). Nota-se que a redução de área é menor nos catalisadores com maior quantidade de óxidos na fase ativa, corroborando com os resultados de Brites (2011). Ao comparar os catalisadores ZnO e Nb₂O₅, observou-se que a redução na área específica ocorreu mais acentuadamente para o ZnO sendo maior para 5% de fase ativa; porém, o percentual de fase ativa não influenciou na redução da área específica para o Nb₂O₅. Para todas as amostras, as isotermas se aproximam da isoterma de Langmuir, com saturação dos poros a baixos valores de P/P₀, característico de sólidos microporosos.

Tabela 1 – Resultados da análise da isoterma de adsorção – dessorção de N₂ para catalisadores suportados e para o suporte

Catalisadores	Área específica BET ^a (m ² .g ⁻¹)	Área de Microporos (m ² .g ⁻¹)	Volume Microporos (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro Médio de poros (Å)	Constante C
2,5%Nb ₂ O ₅ /NaA	6,957	0,5063	2,235x10 ⁻⁴	17,86	164,188
2,5%ZnO/NaA	5,616	0,2998	7,764 x10 ⁻⁵	16,27	103,988
5%Nb ₂ O ₅ /NaA	6,174	1,795	7,743 x10 ⁻⁴	13,08	372,272
5%ZnO/NaA	0,607	9,866	4,396 x10 ⁻³	34,58	-15,313
NaA	50,58	35,91	1,761 x10 ⁻²	8,789	-79,869

^a Área específica BET calculada a partir da parte linear da trama BET (P/P₀ = 0,1-0,3).

Em relação ao volume de poros, não ocorreu diminuição com o aumento da fração mássica dos óxidos suportados. Entretanto, este aumento de volume é atribuído ao processo de calcinação das amostras e portanto não há relação com a fração, tampouco com o tipo de óxido suportado.

3.3. Difração de raios-X

A análise do suporte puro revelou estrutura típica da zeólita A, de acordo com o padrão de difração (Linde A-LTA), apresentando linhas características em 2θ de $7,18^\circ$, $10,17^\circ$, $12,46^\circ$, $16,11^\circ$, $21,67^\circ$ e $27,11^\circ$. Comparando os difratogramas das Figuras 1 e 2, nota-se que não há alteração de linhas da zeólita pura para as impregnadas com óxidos, e portanto não houve alteração na estrutura cristalina dos catalisadores após a impregnação e calcinação. Não foram observadas linhas de difração para Nb_2O_5 e ZnO devido a elevada dispersão na amostra e/ou reduzido tamanho de cristalitos (menor que 2 nm).

3.4. Ponto de carga nula (pH_{zpc})

De acordo com os dados da Tabela 2, verifica-se que a impregnação com Nb_2O_5 levou a formação de um caráter ácido da solução (meio reacional). Porém, para os catalisadores de ZnO , não foram observadas variações significativas em relação ao suporte de partida, sendo portanto mais adequado, em relação a esta característica, como fotocatalisador.

Figura 1 – Difratograma de Raios-X do pentóxido de nióbio e do óxido de zinco suportados na zeólita NaA.

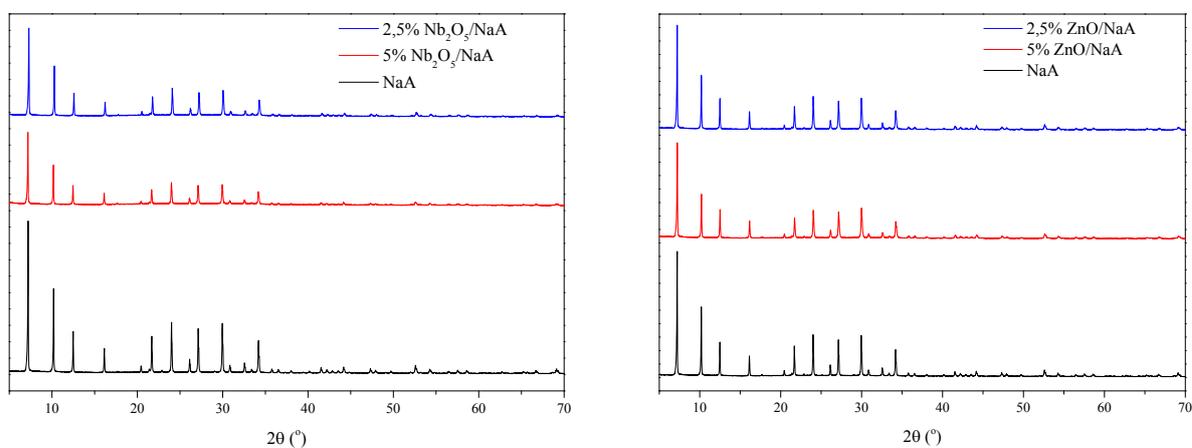


Tabela 2 – Resultados do ponto de carga nula dos catalisadores suportados e do suporte

Catalisadores suportados e suporte	pH (H_2O)	pH (KCl)	pH_{zpc}
2,5% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaA}$	9,45	9,30	9,15
2,5% ZnO/NaA	9,58	8,42	7,26
5% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaA}$	10,14	9,84	9,54
5% ZnO/NaA	9,79	7,95	6,11
NaA	9,87	8,52	7,17

4. CONCLUSÃO

A partir das caracterizações, conclui-se que os óxidos apresentam propriedades essenciais para atuarem como bons fotocatalisadores, como elevada área específica, alta cristalinidade e dispersão da fase ativa. Em relação ao ponto de carga nula, foram observadas diferenças que podem alterar a atividade dos catalisadores, sendo necessária a avaliação em teste de fotodegradação.

5. REFERÊNCIAS

- ALVER, E.; METIN, A. U. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chem. Eng. Journal*, v. 200, p. 59-67, 2012.
- ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and Pigments*, v.47, p. 207-218, 2000.
- BAILE, J. E.; HUTCHINGS, G. J.; O'LEARY, S. Supported Catalysts. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, p. 8986-8990, 2008.
- BRITES, F. F.; SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Effect of Support on the Photocatalytic Degradation of Textile Dye. *Top. in Catalysis*, v. 54, p. 264-269, 2011.
- BRITES, F. F.; Efeito do suporte na degradação fotocatalítica de efluente têxteis, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2011.
- CHONG, M.N., JIN, B., CHOW, C.W.K., SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, v. 44, p. 2997-3027, 2010.
- CORINGA, E. A. O.; WEBER, O. L. S.; Ponto de efeito salino nulo de Latossolos da microbacia Chico Nunes, Mato Grosso. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, v.32, p. 441-448, 2008.
- KONDRU, A. K.; KUMAR, P.; CHAND, S. Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Congo red) using modified Y zeolite as catalyst. *J. Hazard. Mater.*, v. 166, p. 347-354, 2009.
- MENDES, S.M.; Degradação fotocatalítica de corantes têxteis reativos utilizando catalisadores suportados em zeólita, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2013.
- MUTHIRULAN, P.; MEENAKSHISUNDARARAM, M.; KANNAN, N. Beneficial role of ZnO photocatalyst supported with porous activated carbon for the mineralization of alizarin cyanin green dye in aqueous solution. *J. Adv. Research*, v. 4, p. 479-484, 2013.

- OZDEMIR, O.; ARMAGAN, B.; TURAN, M.; CELIK, M. S. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. *Dyes and Pigments*, v. 62, p. 49-60, 2009.
- PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb₂O₅ as eficiente and recyclable photocatalyst for índigo carmine degradation. *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 82, p. 219-224, 2008.
- POZZO, R. L.; BALTANAS, M. A.; CASSANO, A. E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. *Catal. Today*, v. 39, p. 219-231, 1997.
- SILVA, S. S.; MAGALHAES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos. *Quím. Nova*, v.33, p. 33-85, 2010.
- SONG, L.; JIANG, Q.; DU, P.; YANG, Y.; SIONG, J. A facile synthesis of novel ZnO structures and their applications in photocatalysis. *Mat. Letters*, v.123, p. 214-216, 2014.
- WANG, C. C.; LEE, C. K.; LYU, M. D.; JUANG, L. C. Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of The effects of operational parameters. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 817-824, 2008.