

## CATALISADORES SUPORTADOS EM ZEÓLITA NaY NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL

K. R. PICCOLI, M. H. N. O. SCALIANTE, N. R. C. FERNANDES-MACHADO

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: karenrpicoli@gmail.com; nadia@deq.uem.br

**RESUMO** – Sabe-se que o efluente de indústria têxtil é de difícil tratamento por meios tradicionais, pois além de possuir uma alta demanda química de oxigênio, é também fortemente colorido e com alta toxidez. Em função desta dificuldade encontrada, os processos de oxidação avançada (POAs), em particular a fotocatalise heterogênea, se mostraram métodos promissores para a remoção de poluentes orgânicos de efluentes têxteis. Neste trabalho será apresentada a aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de efluente têxtil sintético (solução de corante Azul Reativo 250 (RB250) a 10 e 100 mg.L<sup>-1</sup>), utilizando radiação artificial UV, potência de 250 W, durante 5 h. Os catalisadores utilizados foram sintetizados com 2,5%, 5% e 10% (m/m) de ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e TiO<sub>2</sub> suportados em zeólita NaY comercial por impregnação úmida. A degradação fotocatalítica será acompanhada por descoloração da solução por espectroscopia de absorção no visível.

### 1. INTRODUÇÃO

Os corantes fazem parte de um grupo de materiais chamados colorantes que são caracterizados por absorverem luz na região do visível (350 a 760 nm). São compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis ou não têxteis, em condições de processos pré-estabelecidos (ZOLLINGER, 1991). A poluição de corpos d'água com estes compostos provoca, além de poluição visual, alterações nos ciclos biológicos, afetando principalmente processos fotossintéticos.

Para controlar a poluição gerada pelo descarte de efluentes líquidos têxteis, muitas indústrias utilizam técnicas baseadas em métodos físico-químicos seguidos de processo biológico que apresentam também alguns inconvenientes: o primeiro tem a necessidade de requerer outros métodos subsequentes para tratar os resíduos gerados, assim, apenas transfere o contaminante da fase líquida para a fase sólida. Já o processo biológico, mesmo sendo um método ecologicamente correto, pode se mostrar ineficiente para a completa remoção de cor e degradação de compostos tóxicos (LEDKOWICZ et al., 2000).

A fotocatalise heterogênea, dentre outras técnicas, é estudada atualmente como um tratamento complementar, por ser capaz de mineralizar materiais que não são eliminados pelos processos tradicionais (FERNANDES-MACHADO, 2005). No entanto, apesar dos catalisadores em nanopartículas mostrarem uma eficiência considerável nos tratamentos de fotocatalise, o seu pequeno tamanho é um dos principais problemas no tratamento de efluente,

pois são de difícil filtração e recuperação. Com isso, recentes pesquisas têm sido direcionadas para a impregnação dos catalisadores em suportes adequados (SOBANA e SWAMINATHAN, 2008).

As zeólitas são fortes candidatas a suportes catalíticos, devido às suas características, tais como: estabilidade; elevado volume de poros; propriedade adsorvente e a regularidade de sua estrutura de poros, o que confere ao catalisador suportado porosidade e resistência mecânica (ALVER e METIN, 2012). Neste contexto, a consolidação da tecnologia de tratamento de efluentes hídricos por fotocatalise depende fundamentalmente do desenvolvimento do catalisador apropriado.

Assim, a fotocatalise heterogênea mostra-se como uma alternativa viável de minimização dos efeitos ambientais negativos causados pela indústria têxtil. Desta forma, neste trabalho foi estudada a atividade de fotocatalisadores imobilizados na degradação/mineralização fotocatalítica do corante azul reativo C.I. 250, avaliando também a influência do fotocatalisador: ZnO, TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> impregnados em zeólita NaY, a influência da concentração de corante e a influência do teor de fotocatalisadores impregnados.

## 2. METODOLOGIA

Os fotocatalisadores Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NaY, TiO<sub>2</sub>/NaY e ZnO/NaY, nas proporções de 2,5%, 5% e 10% cada um deles, foram sintetizados por impregnação úmida com o catalisador disperso com água em ultrassom e posterior secagem em rota-evaporador sobre o suporte. Os catalisadores foram granulados, selecionando-se grãos entre 0,85 e 1,00 mm. Foram então calcinados a 500°C/5h. Os catalisadores utilizados foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Ponto de Carga Nula e Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP-NH<sub>3</sub>).

Na análise de difração de raios-X utilizou-se o difratômetro de Raios-X Shimadzu modelo XRD6000, tubo de Cu em modo 2teta com irradiação CuK $\alpha$ , tensão 30 kV e 10 mA, velocidade 2°/min, intensidade de 2000 cps. Os difratogramas foram analisados com o auxílio do banco de dados do Software Xpert Score.

Para o ponto de carga nula, a seguinte metodologia foi adotada: 200 mg de cada catalisador disperso em 50 mL de água deionizada. Repetiu-se o mesmo procedimento utilizando 50 mL de solução de cloreto de potássio (KCl) 1 mol/L. Determinou-se o pH das duas soluções após agitação por 15 min. Os valores de ponto de carga zero são obtidos através da equação de Keng e Uehara, Equação 1.

$$pcz = 2 \text{ pH (KCl)} - \text{pH (água)} \quad (1)$$

A análise de Dessorção à Temperatura Programa de Amônia (DTP-NH<sub>3</sub>) teve como objetivo identificar e quantificar a acidez dos catalisadores. Foi realizada no equipamento CHEMBET 3000 da QuantaChrome Instruments.

Os testes fotocatalíticos foram realizados com 1 g/L de concentração de catalisador. Inicialmente a solução ficou em contato com o catalisador no escuro, por 1 h para uma possível adsorção do corante no catalisador, seguida de 5 h de irradiação. O sistema de reação

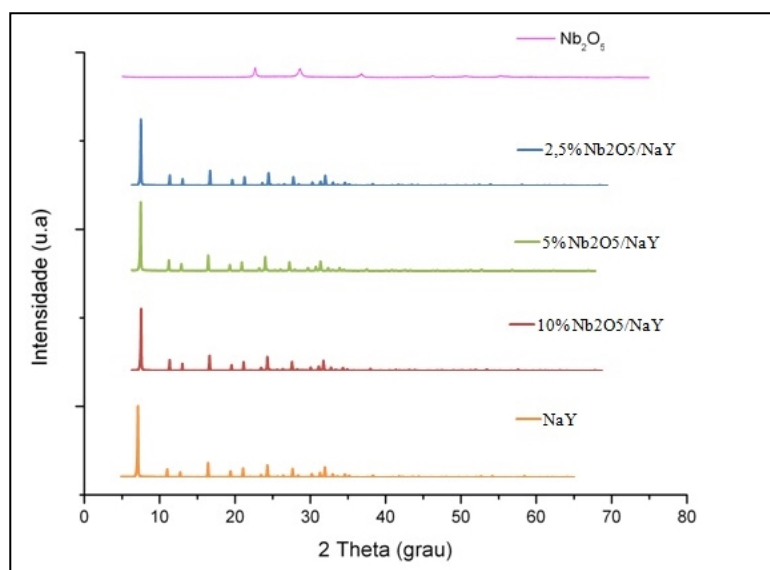
foi formado por um reator de 500 mL de volume de corante sintético Azul Reativo C.I. 250 na concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , equipado com um agitador magnético e um controlador de temperatura. A radiação foi fornecida por uma lâmpada de 250 W (EMPALUX), sem bulbo para obter a radiação UV, preferencialmente. A atividade catalítica foi avaliada em termos de redução de absorção. A absorbância foi medida a 617nm (HACH DR5000 espectrofotômetro), correspondente ao máximo de absorção da corante.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Caracterização dos catalisadores

As análises de difração de raios-X foram realizadas com a finalidade de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras. Os difratogramas foram analisados com o auxílio do banco de dados do Software Xpert Score, como pode ser visualizado na Figura 1, referente ao difratograma do  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaY}$ .

Figura 1 – Difratograma de Raios-X do óxido de nióbio suportado na zeólita NaY.



De uma forma geral, verifica-se que os métodos utilizados para obtenção dos catalisadores preservaram a estrutura característica da zeólita, quando comparada com o difratograma da zeólita NaY de partida. No entanto, não foi possível detectar picos de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  impregnados em NaY. Os resultados da análise Dessorção à Temperatura Programa de Amônia (DTP- $\text{NH}_3$ ) estão apresentados na Tabela 1. Nota-se que todos os catalisadores apresentam acidez, característica dos óxidos impregnados, com os catalisadores com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  os com maior acidez. A acidez aumentou com o aumento do teor de óxidos impregnados. A temperatura de máxima dessorção indica sítios fracos com máximo em torno de  $250^\circ\text{C}$ .

Por fim, o ponto de carga nula  $pH_{pcz}$  é o pH no qual o adsorvente tem uma carga superficial líquida zero. A superfície do adsorvente tem uma carga líquida positiva quando  $pH < pH_{pcz}$ , enquanto que para  $pH > pH_{pcz}$  a superfície possui uma carga líquida negativa.

Tabela 1 – Resultado da análise de DTP em catalisadores suportados.

Catalisador	Massa(g)	Volume NH <sub>3</sub> (mL)	mmol NH <sub>3</sub>	mmol NH <sub>3</sub> g/cat	Temp. pico (°C)
2,5%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /NaY	0,202	6,4445558	0,26852	1,32932	279,1
5%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /NaY	0,202	5,7399552	0,23916	1,18398	267,6
10%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /NaY	0,218	4,4795545	0,18665	0,85618	239,7
2,5% TiO <sub>2</sub> /NaY	0,202	3,9934915	0,1664	0,82374	252,8
5% TiO <sub>2</sub> /NaY	0,203	4,1772802	0,17405	0,85741	262,3
10% TiO <sub>2</sub> /NaY	0,205	3,362713	0,14011	0,68348	248,8
2,5% ZnO/NaY	0,201	3,9437798	0,16432	0,81753	240,5
5% ZnO/NaY	0,204	4,2112346	0,17547	0,86014	246,1
10% ZnO/NaY	0,201	3,6728878	0,15304	0,76138	243,5

No processo fotocatalítico, a adsorção da matéria orgânica é necessária para que ocorra a interação das moléculas de corante com os catalisadores suportados oxidando-as, no entanto a adsorção não pode ser forte a ponto de sobrecarregar o fotocatalisador. A adsorção forte pode impedir que a energia luminosa alcance os sítios ativos, diminuindo sua eficiência fotocatalítica. A interação do fotocatalisador com a água ou com íons hidróxidos é necessária para a formação do radical hidroxila, que é o agente oxidante que ataca a matéria orgânica. Estima-se que um efluente que tenha pH próximo do  $pH_{pcz}$  do catalisador favoreça o processo fotocatalítico. A Tabela 2 apresenta os valores do ponto de carga nula dos catalisadores e os valores do pH da solução de corante com o catalisador, no início do teste, 0 h, antes de ligar a lâmpada, 1 h, e no fim do teste, 6 h. Nota-se que o pH do meio fica em patamares inferiores aos de carga nula do respectivo catalisador, subindo lentamente com o progresso da reação.

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

Catalisador	$pH_{pcz}$	Amostra 0h	Amostra 1h	Amostra 6h
2,5 % Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /NaY	7,38	6,08	6,10	6,34
5 % Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /NaY	6,80	6,12	6,18	6,41
10 % Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /NaY	5,41	6,24	6,22	6,42
2,5 % TiO <sub>2</sub> /NaY	8,32	7,61	7,59	8,42
5 % TiO <sub>2</sub> /NaY	7,55	7,47	7,38	7,40
10 % TiO <sub>2</sub> /NaY	6,50	7,22	7,23	7,30
2,5 % ZnO/NaY	8,13	7,34	7,32	7,46
5 % ZnO/NaY	8,02	7,13	7,14	7,44
10 % ZnO/NaY	8,00	7,28	7,22	7,33

### 3.2. Testes Fotocatalíticos

Primeiramente, realizou-se um teste fotocatalítico apenas com o suporte NaY para uma melhor análise dos catalisadores impregnados neste suporte, Figura 2a. Analisando a degradação do corante utilizando apenas o suporte NaY vê-se que a quantidade degradada atinge uma razão de  $C/C_0$  igual a 0,4, o que implica em uma degradação de aproximadamente 60%, comprovando que a zeólita é capaz de descolorir a solução. Isso confirma a atuação da zeólita em facilitar a fotólise pela área de contato, originando uma função pseudo-catalítica da mesma. Visualmente não foi observado coloração na zeólita. As Figuras 2b, 3a e 3b apresentam os perfis de descoloração ao longo do tempo para os catalisadores impregnados.

Figura 2 - Degradação fotocatalítica do corante sintético a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ : a – 1g/L de NaY. b - 1g/L de  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaY}$

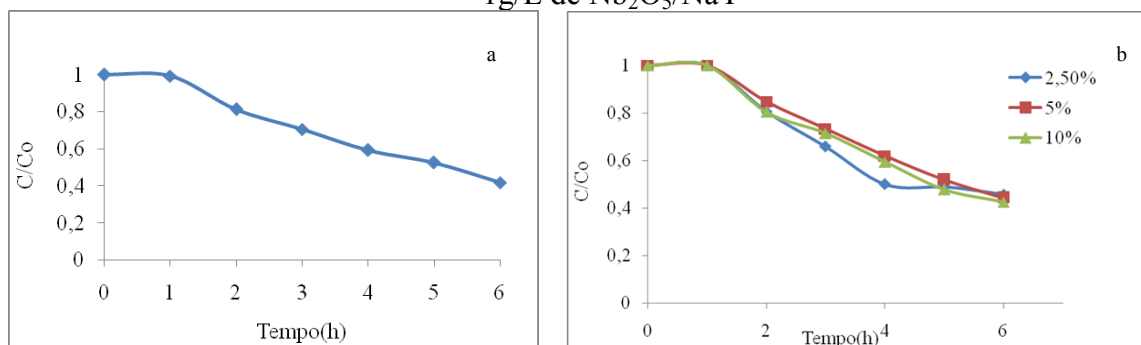
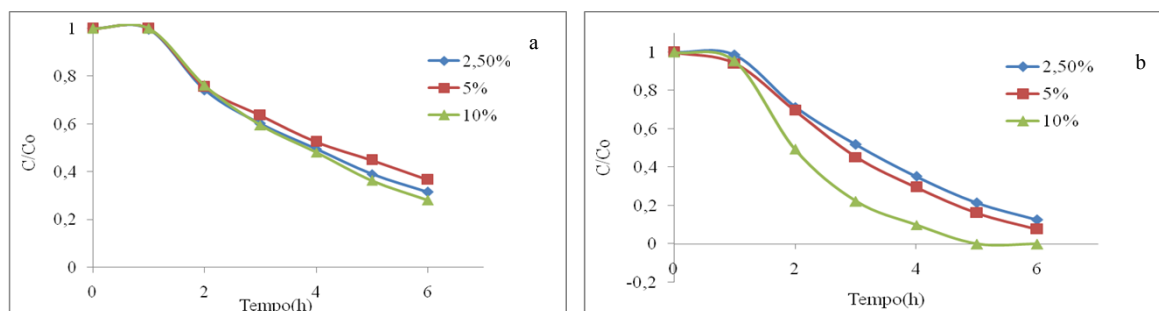


Figura 4 – Degradação fotocatalítica do corante sintético a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ : a - 1g/L de  $\text{TiO}_2/\text{NaY}$ ; b - 1g/L de  $\text{ZnO}/\text{NaY}$



Avaliando os três tipos de catalisadores em diferentes porcentagens m/m, nota-se que os melhores resultados foram aqueles onde foi empregado óxido de zinco, nomeadamente o catalisador 10%  $\text{ZnO}/\text{NaY}$  que degradou 100% da solução de corante sintético com apenas 4 h de fotocatalise. A diferença de atividade dos catalisadores pode ser justificada em parte devido à acidez de cada um, como é o caso do 2,5%  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaY}$ , que é o mais ácido e de menor descoloração do corante, enquanto o catalisador menos ácido apresentando maior degradação. Isso pode ser explicado pelo pH ácido da solução de corante. Deve-se observar também que em todos os testes não foi observada adsorção de corante na primeira hora de

teste, realizado no escuro e que a redução de coloração ocorreu somente pela degradação fotocatalítica.

#### 4. CONCLUSÃO

Foi demonstrado que a fotocatalise é um processo terciário promissor para o tratamento de efluentes da indústria têxtil, assim mostra-se como uma alternativa viável de minimização dos efeitos ambientais causados pelo corante. O método de preparação dos catalisadores, impregnação úmida dos óxidos ZnO, TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em zeólita NaY, geraram fotocatalisadores com alta atividade catalítica, obtendo-se resultados promissores nos testes fotocatalíticos com corante sintético. Foi evidenciado que o óxido de zinco suportado em zeólita NaY, apresenta maior eficiência na degradação do corante. A impregnação dos fotocatalisadores em zeólita NaY gera catalisadores ativos e viabiliza sua reutilização, uma vez que não se formam partículas dispersas no meio, podendo-se empregar grãos maiores de fácil separação.

#### 5. REFERÊNCIAS

- ALVER, E.; METIN, A. U. *Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies*. Chem. Eng. J., 2012, 200–202: 59–67.
- FERNANDES-MACHADO, N.R.C., SANTANA, V.S., Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> P25, *Catal. Today*, 2005, V. 107–108, 595–601.
- KENG J.C.W.; UEHARA, G. *Proceedings of Soil Crop Science Society of Florida*, 1974, v. 33, p.119-126.
- LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M.; ZYLLA, R. Biodegradation, decolourisation and detoxication of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *Journal of Biotech.*, 2000, 89: 175-184.
- SOBANA, N.; SWAMINATHAN, M. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO. *Separation and Purification Technology*, 2008, 56: 101–107.
- ZOLLINGER, H. R. *Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. Wiley -VCH: Weinheim, New York, 2<sup>nd</sup> Edition, 1991.