

DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE GERADO NA ETAPA DE TINGIMENTO DE PELES DE PEIXE POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

M. V. S. RIBEIRO¹, V. SLUSARSKI-SANTANA¹ e N. R. C. FERNANDES-MACHADO²

¹ Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas

² Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: maycon.senna.eq@gmail.com

RESUMO – O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação do efluente de tingimento de peles de peixe por fotocatalise empregando catalisadores suportados. Foram preparados e caracterizados catalisadores de 5 e 10% de ZnO suportados em zeólita A, assim como catalisadores mistos suportados (0,1% de Fe₂O₃ ou 0,1% de Nb₂O₅ e 5% de ZnO). Os testes fotocatalíticos tiveram duração de 3 h e foram testadas diferentes massas de catalisador (1 e 2 gL⁻¹). A eficiência do processo foi avaliada em termos de condutividade, turbidez e descoloração. Os resultados mostraram que os catalisadores apresentam características estruturais e eletrônicas semelhantes, cristalinidade e atividade. Os testes fotocatalíticos mostraram que o aumento da massa de catalisador e do teor de ZnO apresentaram efeito positivo, e que a mistura dos óxidos apresentou efeito sinérgico positivo em comparação ao 5%ZnO/A, aumentando a eficiência do processo em termos de aumento da condutividade. O processo fotocatalítico ocasionou redução significativa da turbidez, principalmente para o 10%ZnO/A. Os melhores resultados de descoloração foram obtidos com 2 gL⁻¹ de zeólita A.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de couro de peixes mostra-se como uma alternativa de reaproveitamento de resíduos em um cenário de intensificação da piscicultura, devido à demanda do filé de tilápia (Rebouças *et al.*, 2011). O processo de curtimento abrange etapas de lavagem, em que grandes volumes de efluentes são gerados (Maluf, 2010). Nesse contexto, surgem problemas relacionados ao descarte de efluentes ricos em corantes reativos (Marin *et al.*, 2014).

Dentre os processos de tratamento de efluentes, a fotocatalise está sendo muito utilizada na degradação de efluentes industriais e domésticos (Lima *et al.*, 2010) e baseia-se na irradiação de um semicondutor, formando sítios oxidantes e redutores, catalisando reações químicas e oxidando compostos orgânicos (Pternela e Santana, 2013). Vários são os semicondutores utilizados (TiO₂, ZnO, CdS e Fe₂O₃), os quais podem ser utilizados separados ou combinados. O TiO₂ é o mais usado tanto em suspensão quanto imobilizado, entretanto o ZnO surge como alternativa, por apresentar características semelhante à do TiO₂, como por exemplo a energia de *band gap* (Feltrin, 2010).

As zeólitas compõem uma classe de materiais de baixo custo, acessíveis, excelentes trocadores iônicos com grande área superficial, utilizadas tanto em processos de adsorção como suporte para fotocatalisadores, aumentando sua atividade fotocatalítica, evitando sinterizações e facilidade de filtração da solução tratada (Merg *et al.*, 2010). Desta forma, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a degradação do efluente do tingimento de peles de peixes utilizando fotocatalisadores suportados. Zeólita A comercial foi utilizada como suporte para imobilizar diferentes teores de ZnO puro e óxidos mistos ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$), de modo a avaliar as melhores condições experimentais para a degradação deste efluente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparo dos Fotocatalisadores

As soluções precursoras de ZnO e Fe_2O_3 foram preparadas a partir da solubilização de nitrato de zinco (Química Fina) em água desionizada, em quantidade suficiente para preparar catalisadores com 5 e 10% (% mássica) de ZnO, e nitrato de ferro III em água desionizada para obter o teor de 0,1% (% mássica) de Fe_2O_3 . A solução precursora de Nb_2O_5 foi obtida pela solubilização do ácido nióbio (HY-340 da CBMM com 80% de Nb_2O_5) em solução de ácido oxálico ($0,5 \text{ molL}^{-1}$) sob agitação a $70^\circ\text{C}/12 \text{ h}$, de forma que a % mássica de Nb_2O_5 fosse correspondente à 0,1%. Como suporte foi utilizada a zeólita A (OXANYL CAS: 69912-79-4) com 2 mm de diâmetro, sendo previamente seca em estufa a 100°C por 24 h.

Utilizou-se o método da impregnação úmida (Schmal, 2011) para suportar os catalisadores e o procedimento consistiu em misturar a solução precursora do óxido desejado (ou as soluções no caso dos óxidos mistos) e a zeólita 3A. O solvente foi evaporado em banho termostático (Quimis) a 70°C sob agitação manual. Os catalisadores foram secos em estufa a $100^\circ\text{C}/24 \text{ h}$ e calcinados em mufla (Quimis) a $400^\circ\text{C}/5 \text{ h}$. Desta forma foram preparados quatro catalisadores: 5%ZnO/A, 10%ZnO/A, 0,1% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-5}\%$ ZnO/A e 0,1% $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-5}\%$ ZnO/A.

2.2. Caracterização dos Fotocatalisadores

Os fotocatalisadores preparados e a zeólita A foram caracterizados por difração de raios X (DRX) em difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD 6000, tubo de $\text{CuK}\alpha$ em modo 2θ , velocidade $2^\circ/\text{min}$, intensidade de 2000 cps, do Complexo de Apoio à Pesquisa da UEM, por espectroscopia fotoacústica em equipamento do Departamento de Física da UEM, por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) em espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR/NIR Spectrometer Frontier, a partir de pastilhas de KBr de 450 a 4000 cm^{-1} e ponto de carga zero (pH_{PCZ}), sendo que o procedimento consistiu em misturar 0,1 g do fotocatalisador com 50 mL de solução de NaCl ($0,01 \text{ molL}^{-1}$) ajustada em diferentes condições de pH inicial (2 a 12) e manter sob agitação a temperatura ambiente por 24 h. O pH de equilíbrio foi determinado e o pH_{PCZ} foi identificado quando o pH_{final} é igual ao $\text{pH}_{\text{inicial}}$.

2.3. Efluente

O efluente real da etapa de tingimento da pele do peixe foi coletado ao final do processo de tingimento, processo desenvolvido nos laboratórios do Grupo de Estudo e Manejo na Aquicultura (GEMAQ-Unioeste). Este efluente possuía a coloração verde devido à

presença do corante Acid Green 16 ($C_{31}H_{33}N_2NaO_6S_2$) da KROMÁTICA, e ácido fórmico, utilizado para fixação da cor.

2.4. Testes Fotocatalíticos

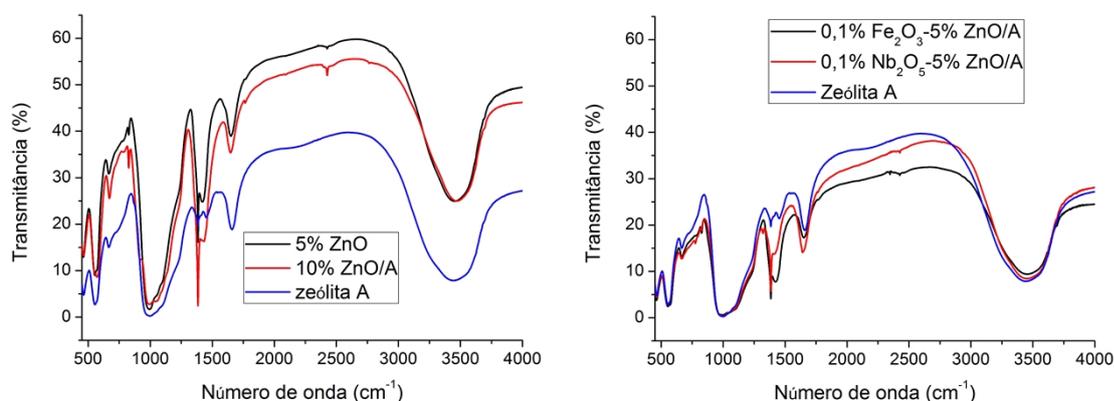
Os testes fotocatalíticos foram realizados irradiando 500 mL do efluente (diluído 1:10), juntamente com os catalisadores e a zeólita A nas concentrações 1 e 2 gL^{-1} . Os testes tiveram duração de 3 h e alíquotas foram coletadas em intervalos regulares. A temperatura foi monitorada em todas as coletas, além da avaliação da descoloração por espectrofotometria UV-Vis (Shimadzu Modelo UV-1800). As amostras iniciais e finais foram submetidas a análises de pH, turbidez e condutividade. A fotólise foi efetuada para critério de comparação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos Fotocatalisadores

Os catalisadores e a zeólita A foram caracterizados por FTIR e os espectros de FTIR são apresentados na Figura 1 e pode-se observar a presença de ZnO pela alteração das bandas a 680 e 1380 cm^{-1} em comparação ao suporte e a do Nb_2O_5 , a 1210 cm^{-1} .

Figura 1 – Espectro FTIR dos fotocatalisadores suportados e da zeólita A.



Os resultados de DRX e de fotoacústica podem ser visualizados na Figura 2. A cristalinidade da zeólita A foi mantida após o processo de impregnação. Identificou-se os picos do ZnO ($2\theta = 37^\circ$ e 58°) com estrutura hexagonal zincite (Marques, 2005) e do Nb_2O_5 ($2\theta = 39^\circ$) com estrutura hexagonal (Marques, 2005), porém os picos do Fe_2O_3 não foram observados, possivelmente por este apresentar partículas dispersas inferiores a 20 nm (Figura 2.a). Na Figura 2.b, observa-se um aumento na intensidade do sinal fotoacústico com a impregnação do ZnO e dos óxidos mistos.

A partir dos valores de intensidade do sinal acústico foi possível calcular a energia de *band gap* (E_g) a partir da função de Kubelka-Munk. Os valores da E_g podem ser observados na Tabela 1. Os catalisadores de ZnO apresentaram máxima absorção em 397 nm (3,12 eV), enquanto que para os mistos, foi a 400 nm (3,10 eV). Na Tabela 1 também pode ser visualizado os valores de pH_{PCZ} dos catalisadores. Segundo Fungaro e Borrelly (2012),

zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão possuem pH_{PCZ} na faixa de 8 a 10. Aqui, a zeólita comercial apresentou pH_{PCZ} de 8,7. Além disso, verifica-se que a presença de óxido puro ou mistos impregnados na zeólita reduziu o pH_{PCZ} (6,2-6,5).

Figura 2 – Difratogramas dos fotocatalisadores e do suporte (a) e análise por espectroscopia fotoacústica (b).

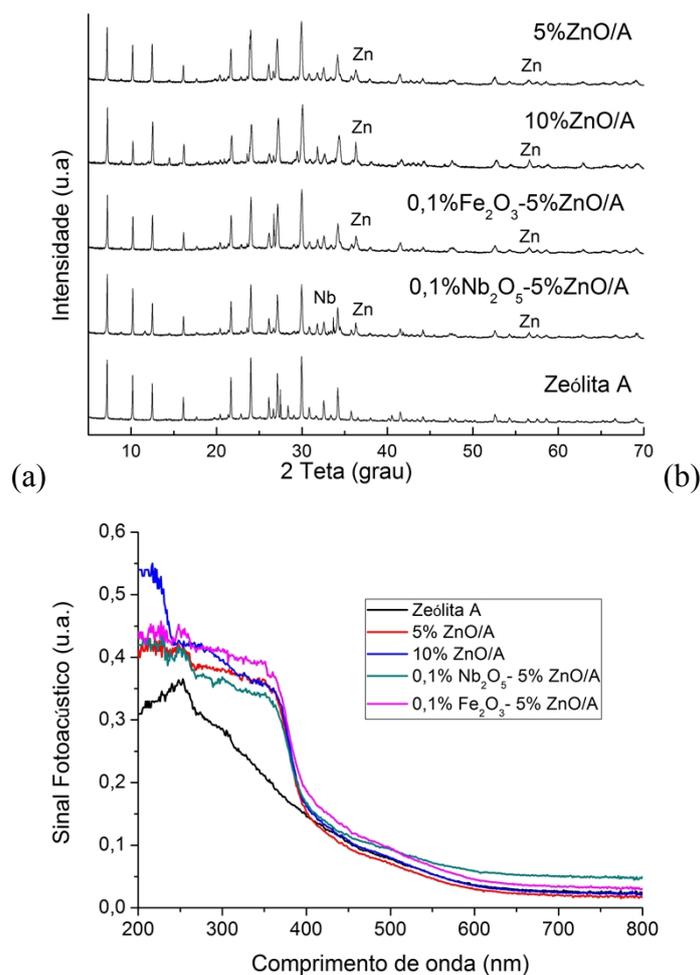


Tabela 1 – Valores de energia de *band gap* e pH_{PCZ} para os fotocatalisadores.

| Catalisador | 5%ZnO/A | 10%ZnO/A | 0,1%Fe ₂ O ₃ - 5%ZnO/A | 0,1%Nb ₂ O ₅ - 5%ZnO/A | Zeólita A |
|-------------|---------|----------|---|---|-----------|
| E_g (eV) | 3,12 | 3,12 | 3,10 | 3,10 | 3,23 |
| pH_{PCZ} | 6,2 | 6,5 | 6,3 | 6,3 | 8,7 |

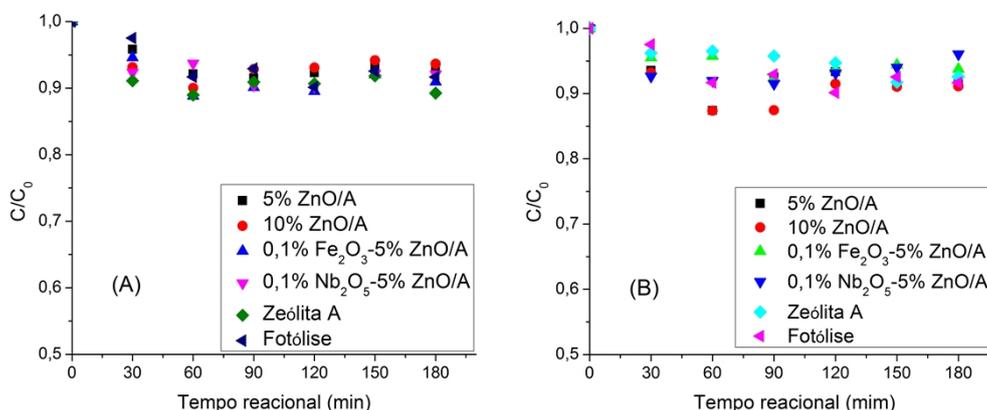
3.2. Testes fotocatalíticos

O efluente foi caracterizado e apresentou as seguintes características iniciais: pH 6, condutividade de $562 \mu S cm^{-1}$ e turbidez de 35,8 NTU. Este efluente foi tratado por fotocatalise e os resultados encontram-se na Tabela 2 e na Figura 3.

Tabela 2 – Resultados obtidos após os testes fotocatalíticos.

| Condição | Massa (g L^{-1}) | Aumento da Condutividade (%) | Redução da Turbidez (%) | Descoloração(%) |
|---|---------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------|
| Fotólise | 0 | 12,3 | 34,5 | 9,8 |
| Zeólita A | 1 | 25,2 | 33,9 | 11,0 |
| | 2 | 41,5 | 43,2 | 16,5 |
| 5%ZnO/A | 1 | 20,4 | 43,2 | 8,4 |
| | 2 | 24,4 | 46,9 | 12,6 |
| 10%ZnO/A | 1 | 28,9 | 59,7 | 9,9 |
| | 2 | 39,3 | 46,1 | 12,6 |
| 0,1%Fe ₂ O ₃ -5%ZnO/A | 1 | 22,3 | 44,6 | 11,2 |
| | 2 | 30,4 | 24,2 | 7,6 |
| 0,1%Nb ₂ O ₅ -5%ZnO/A | 1 | 24,1 | 48,3 | 9,7 |
| | 2 | 40,5 | 11,4 | 8,4 |

Figura 3 – Descoloração em função do tempo para fotocatalisadores a 1 g L^{-1} (A) e 2 g L^{-1} (B).



Observa-se na Tabela 2 que, em relação ao aumento da condutividade, fotólise não foi eficiente, o aumento da massa de catalisador e do teor de ZnO teve efeito positivo em todos os testes, e que a mistura dos óxidos apresentou efeito sinérgico positivo em comparação ao 5%ZnO/A. A maior redução de turbidez foi obtida com 1 g L^{-1} de 10%ZnO/A. A descoloração deste efluente não foi significativa, ficando em torno de 12% para 5 e 10%ZnO/A (Tabela 2 e Figura 3). O melhor resultado foi obtido com a zeólita a pura (16,5%). Tal comportamento pode ser explicado pelo fato dos catalisadores apresentarem ponto de carga nula próximo ao pH do efluente, enquanto que o da zeólita foi maior (Tabela 1), o que facilitaria a interação entre o efluente e a zeólita. Além disso, a zeólita absorve num comprimento de onda menor (383 nm – Tabela 1) mais próximo do comprimento de onda de maior incidência da lâmpada (310-350 nm) (Brites-Nóbrega *et al.*, 2013).

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos evidenciam que o método de impregnação foi satisfatório. Os testes fotocatalíticos mostraram que o aumento da massa de catalisador e o aumento do teor

de ZnO apresentaram efeito positivo, e que a mistura dos óxidos apresentou efeito sinérgico positivo em comparação do catalisador 5%ZnO/A, aumentando a eficiência do processo em termos de aumento da condutividade.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRITES-NÓBREGA, F. F.; POLO, A. N. B.; BENEDETTI, A. M.; LEÃO, M. M. D.; SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal. *J. Hazard. Mater.*, v. 263P, p. 61-66, 2013.
- FELTRIN, C. W. *Síntese e propriedades do ZnO: correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalítica*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- FUNGARO, D. A.; BORRELY S. I. Synthesis and characterization of zeolite from coal ashes modified by cationic surfactant. *Cerâmica*, v. 58, p. 77-83, 2012.
- LIMA G. G. C.; LIMA C. A. P.; VIEIRA F. F.; SILVA E. M.; Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO₂ e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. *REMAP*, v. 9, n. 1, p. 22-27, 2014.
- MALUF, M. *Curtimento ecológico de peles de peixes*, Gráfica e Editora Jofel, Toledo - PR, 2010.
- MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; OLIVEIRA, S. P. D.; KROUMOV, A. D. Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. *Environ. Technol.*, v. 35, n. 17-20, p. 2356-64, 2014.
- MARQUES R. G. *Decomposição Fotocatalítica de Gasolina Sintética e Comercial*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2005.
- MERG, J. C.; ROSSET, F.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise. *Quim. Nova*, v. 33, n. 7, p.1525-1528, 2010.
- PETERNELA, P.; SANTANA, V. S. *Preparação e Avaliação da Atividade Fotocatalítica dos Catalisadores Nb₂O₅-ZnO/Zeólita A na Degradação do Corante Reativo Azul 5G*. Anais do III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência, 2013.
- REBOUÇAS, P. M.; SILVA, M. C.; BARBOSA FILHO, J. A. D.; NASCIMENTO, C. B. *Gerando renda no semiárido cearense: sistema artesanal de curtimento de pele de Tilápia no município de Pentecoste*. Anais do VII Congresso Brasileiro de Agroecologia, 2011.
- SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*, Editora Synergia, Rio de Janeiro, 2011.