

DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS: AVALIAÇÃO DE CATALISADORES TiO_2/NaY PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE TiO_2 DISPERSAS

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

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

RESUMO – Os efluentes da indústria têxtil se caracterizam por serem altamente coloridos e altamente tóxicos. Dentre os tratamentos para remoção dos corantes, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), dentre eles a fotocatalise heterogênea. Este trabalho apresenta a aplicação da fotocatalise heterogênea na degradação de corante sintético Azul Reativo C.I. 250 na concentração de 10 mg.L^{-1} , utilizando radiação artificial UV, potência de 250W durante 5h e catalisadores TiO_2/NaY obtidos por impregnação úmida nas proporções de 1%, 2,5%, 5% e 10%. Os resultados foram interpretados por espectroscopia de absorção no visível.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente devido às mudanças climáticas e as agressões aos ecossistemas vem crescendo cada vez mais, tornando-se um dos principais assuntos deste século. As indústrias de um modo geral utilizam os recursos naturais de forma descomedida, contribuindo para a contaminação dos corpos receptores hídricos. Assim fez-se necessário a criação de leis ambientais mais rígidas para desacelerar o esgotamento dos recursos naturais.

A indústria têxtil e suas águas residuais têm aumentado devido à alta demanda por produtos têxteis nos dias de hoje. Os efluentes têxteis caracterizam-se por ser altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo. Os corantes são o maior problema dos efluentes têxteis, pois estes são fontes de poluição visual, causam alterações nos ciclos biológicos por terem complexas estruturas aromáticas que os tornam inertes ou de difícil degradação quando lançados no ambiente (MAHMOUD *et al.*, 2007; KHOUNI *et al.*, 2011).

Vários métodos de tratamento têm sido utilizados para a remoção dos corantes. Dentre eles, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se destacam, pois além de serem definidos com limpos, também não há a transferência de fase dos poluentes e os produtos finais da reação, após total mineralização, são CO_2 e H_2O (BRITES *et al.*, 2011).

Os POAs podem ser divididos em dois sistemas típicos, o homogêneo e o heterogêneo. Neste cenário, a fotocatalise heterogênea se destaca. Entretanto, apesar da eficiência dos catalisadores em nanopartículas, o seu pequeno tamanho é um dos principais problemas no

tratamento de efluente, pois são de difícil filtração e recuperação (SOBANA e SWAMINATHAN, 2007; SANTANA *et al.*, 2010).

Assim, pesquisas recentes são direcionadas para a impregnação dos catalisadores em suportes adequados. As zeólitas são fortes candidatas a suportes catalíticos, devido à suas características, tais como: estabilidade, elevada área específica propriedade adsorvente e a regularidade de sua estrutura de poros, o que confere ao catalisador suportado porosidade e resistência mecânica (ALVER e METIN, 2012). Assim, desenvolver o catalisador adequado é fundamental para a consolidação da tecnologia de fotocatalise.

Este trabalho tem como objetivo principal contribuir para o desenvolvimento da tecnologia de tratamento de efluentes de indústrias têxteis pelo uso de degradação fotocatalítica com dióxido de titânio suportado em zeólita NaY pela método de impregnação úmida.

2. METODOLOGIA

Antes de ser utilizado na síntese dos catalisadores, TiO₂ KRONOS foi submetido a um pré-tratamento para a redução do tamanho dos grãos. Dióxido de titânio comercial em pó suspenso em água, na razão 1:100 (1g de TiO₂ para cada 100 mL de água aproximadamente), foi disperso por ultrassom durante 4h. A suspensão foi filtrada em papel qualitativo faixa azul. O filtrado foi evaporado e o pó residual foi coletado e armazenado para posterior caracterização e uso.

O fotocatalisador TiO₂/NaY nas proporções de 1%, 2,5%, 5% e 10% foram sintetizados por impregnação úmida e posterior secagem em rota-evaporador sobre o suporte. Utilizou-se do dióxido de titânio pós-tratamento de redução de grãos. Os fotocatalisadores foram calcinados a 500 °C/5h e depois granulados, selecionando-se os grãos entre 0,85 e 1,00 mm. Os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raio X (DRX) e Ponto de Carga Nula. TiO₂ pós-tratamento também foi submetido à microscopia ótica para determinação do tamanho do grão.

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 α , 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. O ponto de carga zero é obtido através da equação de Keng e Uehara (CORINGA e WEBER, 2008), Equação 1.

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

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

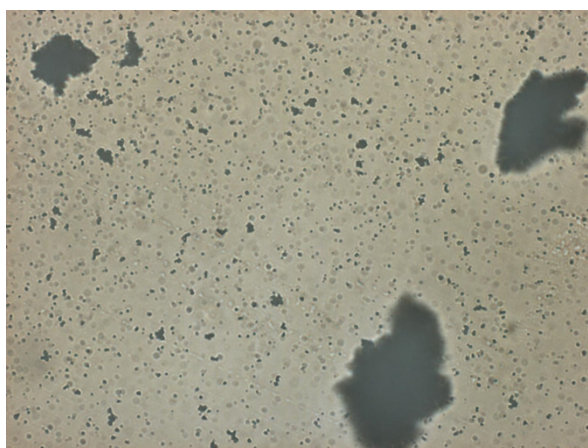
foi formado por um reator de 500 mL de volume de corante sintético Azul Reativo C.I. 250 na concentração de 10 mg.L^{-1} , equipado com um agitador magnético e um controlador de temperatura. A radiação foi fornecida por uma lâmpada de 250 W (EMPALUX), sem bulbo para obter a radiação UV, preferencialmente. 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

A Figura 1 apresenta uma imagem da microscopia ótica, em que os grãos de TiO_2 pós-tratamento estão aumentados 40 vezes. A análise indicou tamanho de grão entre $1,00 - 2,00 \mu\text{m}$.

Figura 1 – Microscopia ótica dos grãos de TiO_2 .



Para verificar as fases cristalinas presentes nas amostras de TiO_2/NaY , realizou-se a difração de raios-X. Os difratogramas, que podem ser visualizados na Figura 2, foram analisados com o auxílio do banco de dados do Software Xpert Score.

Analisando o difratograma abaixo, verificou-se que os métodos de preparação dos catalisadores preservam a estrutura característica da zeólita, partindo do difratograma da zeólita NaY. Não se verificou picos de TiO_2 impregnados no suporte. Isso indica que as partículas têm tamanho abaixo do limite de detecção da técnica de difração de raios X, uma vez que antes do procedimento de redução do tamanho dos grãos não altera a cristalinidade original das partículas.

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 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, enquanto que para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ a superfície possui uma carga líquida negativa. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para o ponto de carga nula

Figura 2 – Difratoograma de Raios-X do dióxido de titânio suportado na zeólita NaY.

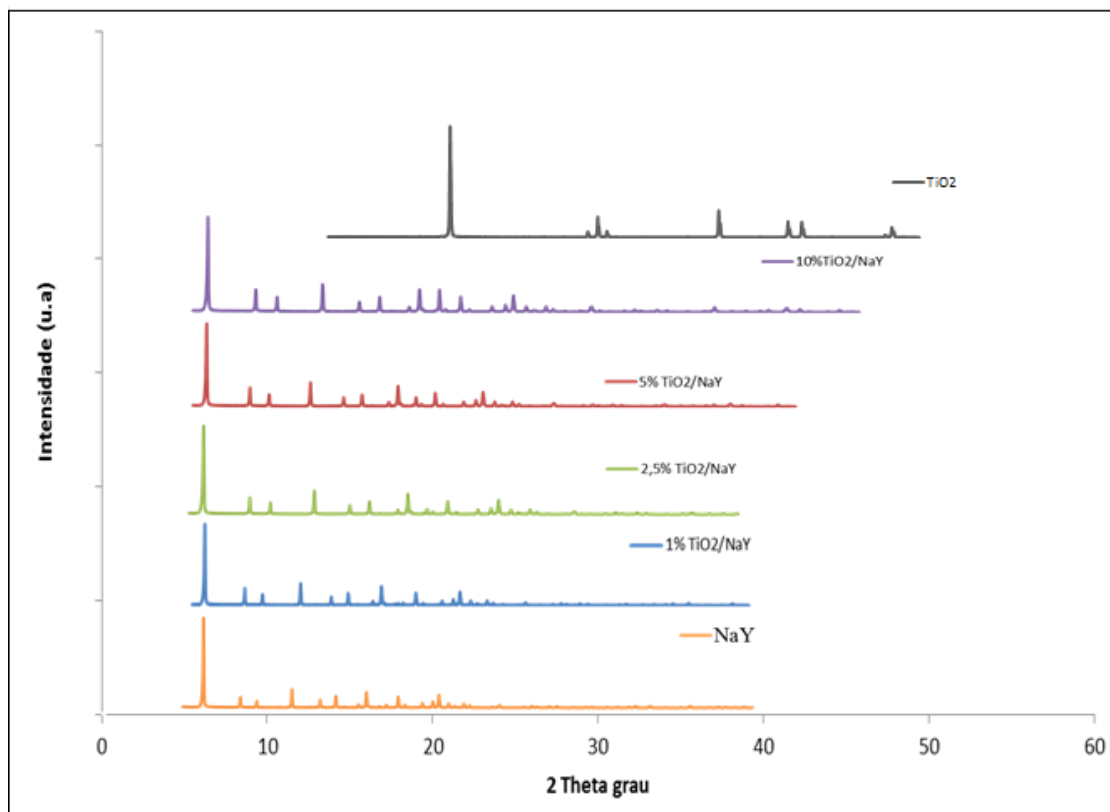


Tabela 1 – Ponto de Carga Nula.

Catalisador	pH _{pcz}
1% TiO ₂ /NaY	4,97
2,5% TiO ₂ /NaY	5,00
5% TiO ₂ /NaY	7,73
10% TiO ₂ /NaY	7,76
TiO ₂	5,13
NaY	7,51

Ao analisar a Tabela 1, percebeu-se que o pH_{pcz} dos catalisadores 1% TiO₂/NaY e 2,5% TiO₂/NaY se aproxima do pH_{pcz} do TiO₂ puro, enquanto que o pH_{pcz} dos catalisadores 5% TiO₂/NaY e 10% TiO₂/NaY é próximo do pH_{pcz} da zeólita NaY. Isso se explica pelo fato

de que, nas menores proporções, o dióxido de titânio de grãos reduzidos espalha-se uniformemente pela superfície da zeólita, fazendo com que predomine pH_{pcz} do TiO_2 . Enquanto que nas maiores proporções há a formação de aglomerados de catalisador na superfície do suporte, fazendo com que predomine o pH_{pcz} da zeólita.

3.2. Testes fotocatalíticos

Os resultados dos testes fotocatalíticos estão apresentados na Figura 3. Analisando a Figura 3 - a, é possível perceber que para os todos os catalisadores a quantidade degradada não varia muito. A razão C/C_0 no fim dos testes ficou entre 0,4 e 0,5, o que indica degradação entre 50 e 60%. Assim, como a degradação não aumenta significativamente com o aumento da proporção de TiO_2 , escolheu-se o catalisador 1% TiO_2/NaY para a realização de um teste com irradiação durante 24h, no qual verificou-se total descoloração da solução de corante, como pode ser visto na Figura 3 - b.

De modo a se verificar a influência do suporte na degradação do corante, foram realizados testes com TiO_2 não impregnado. A Figura 4 apresenta a degradação do corante utilizando apenas TiO_2 pós-tratamento de redução de grãos. Foi variada a concentração de TiO_2 de modo a se verificar seu desempenho com concentração equivalente no suporte, em menor e maior teor. Também foi utilizada a concentração igual à concentração do catalisador suportado, 1g/L Na maior concentração de catalisador observou-se total descoloração da solução. As menores concentrações, 0,01 g/L e 0,1 g/L, correspondem ao teor total de dióxido de titânio dos catalisadores suportados 1% TiO_2/NaY e 10% TiO_2/NaY , respectivamente. Nessas concentrações observou-se percentual de degradação entre 40 e 50%, assim como nos testes fotocatalíticos da Figura 3-a. Isso comprova a eficiência dióxido de titânio impregnado na zeólita.

Figura 3 – Degradação do corante sintético a 10 mg.L⁻¹ e 1g/L de TiO_2/NaY : a – irradiação durante 5h, b – irradiação durante 24h com 1% TiO_2/NaY .

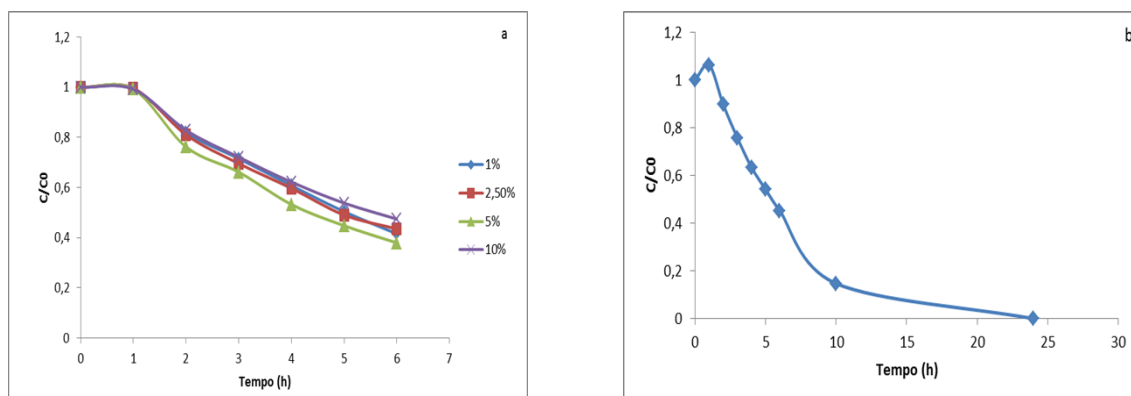
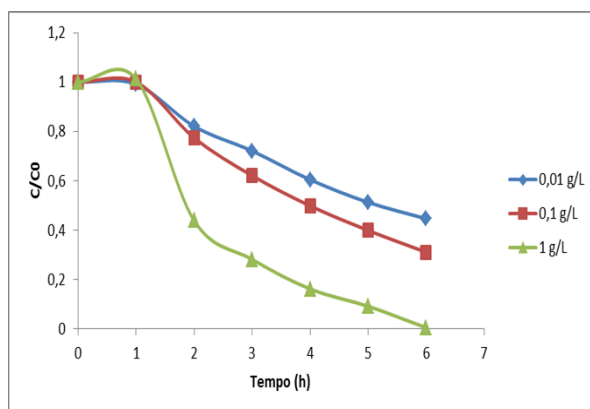


Figura 4 – Degradação do corante sintético a 10 mg.L⁻¹ e TiO₂ em diferentes concentrações.



4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que o método de preparação dos catalisadores por impregnação úmida do dióxido de titânio em zeólita NaY geram fotocatalisadores com alta atividade catalítica devido ao percentual de degradação atingido. Assim, pode-se concluir que a fotocatalise heterogênea é um processo promissor e que os fotocatalisadores sintetizados neste trabalho são alternativas viáveis para o tratamento do efluente de corante sintético.

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.
- BRITES, F.F.; SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. *Effect of the support on the photocatalytic degradation of textile dye*. Topics in Catalysis, 2011, 54: 264–269.
- 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, 2008, 32: 441–448
- KHOUNI, I.; MARROT, B.; MOULIN, P.; AMAR, R.B. *Decolourization of the reconstituted textile effluent by different processes treatments: Enzymatycs catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes*. Desalination, 2011, 268: 27–37.
- MAHMOUD, A.S.; BROOKS, M.S.; GHALY, A.E. *Decolourization of Remazol Brilliant Blue dye effluent by advanced photo oxidation process (H₂O₂/UV system)*. American Journal of Applied Sciences, 2007, 4(12): 1054–1062.
- 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.
- SANTANA, V.S.; MITUSHASI, E.O.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. *Avaliação da atividade fotocatalítica de Nb₂O₅*. Acta Scientiarum Technology, 2010, 32(1): 55–61.