

II-265 - UTILIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE ZINCO, NIÓBIO E FERRO SUPORTADOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS ATRAVÉS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Fernanda de Freitas Brites Nóbrega⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista e Ambiental pelo Centro Universitário do Leste de Minas Gerais. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá-PR (UEM). Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais.

Igor André Lacerda⁽²⁾

Técnico em Química, Graduando em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Bolsista de Iniciação Científica do CNPQ.

Camila Costa de Amorim⁽³⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais (PPSMARH/UFMG). Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

Mônica Maria Diniz Leão^{(4)*}

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Doutorado em Génie de L'Antipollution – INSA, Toulouse, França, FR. Professora associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Antônio Carlos, 6627 – Pampulha - Belo Horizonte - MG - CEP: 31.270-901 - Brasil - Tel: (31) 3409-1887 - e-mail: monica@desa.ufmg.br ; fernandafbrites@hotmail.com

RESUMO

Efluentes têxteis são potenciais agentes poluidores. Eles contêm compostos orgânicos tóxicos que são recalcitrantes e de difícil remoção por tratamento convencional. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se tornado uma alternativa para o tratamento desses efluentes, particularmente a fotocatalise heterogênea. Nas últimas décadas o TiO_2 foi o fotocatalisador mais estudado neste processo. No entanto, a sua aplicação prática, em meio aquoso é limitada, porque é de uso comum a utilização de partículas dos semicondutores dispersas na solução, que são difíceis de recuperar. Pesquisas recentes têm sido dirigidas para a imobilização do semicondutor em suportes adequados. Neste trabalho utilizou-se de fotocatalisadores suportados para a degradação de corante (Azul de Metileno com concentração de 20 mg/L) usando radiação UV. Óxidos de nióbio, zinco e ferro foram suportados em zeólita sintética do tipo NaX na proporção de 10% em massa, utilizando o método de impregnação úmido. Foi realizada análise de caracterização, BET e Difração de raios X no suporte impregnado. Dentre os fotocatalisadores obtidos o pentóxido de nióbio/NaX demonstrou maior eficiência fotocatalítica, atingindo 98% de descoloração e 60% de mineralização das moléculas de corante. Também foi observado que o óxido de ferro/NaX atingiu porcentagem de eficiência de remoção da cor e mineralização comparativamente igual ao ZnO/NaX .

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise heterogênea, óxidos suportados, pentóxido de nióbio, óxido de ferro, óxido de zinco, efluentes têxteis

INTRODUÇÃO

O efluente têxtil é um agente potencialmente poluidor devido à presença de corantes sintéticos, geralmente resistentes à oxidação biológica, além de surfactantes e produtos químicos. Em função do grande volume de efluente têxtil gerado, de sua composição diversificada e da peculiaridade das técnicas de tratamento destes, os Processos Oxidativos Avançados (POA) tornaram-se uma alternativa para o tratamento deste efluente, em particular a fotocatalise heterogênea.

As vantagens dos POA estão no fato destes serem processos realizados à temperatura ambiente que utilizam energia luminosa para produzir intermediários altamente reativos e de elevado potencial de oxidação ou redução, que então atacam e destroem os compostos contaminantes, transformando-os em CO_2 e H_2O . Entre os POA, a fotocatalise heterogênea merece destaque, pois o processo de descontaminação é efetivo e sustentável,

envolvendo a ativação dos semicondutores por luz solar ou artificial (MALIK, 2004; PRADO *et al.*, 2008). De todos os semicondutores utilizados atualmente, o TiO_2 é o que parece ser o mais ativo nas diversas tipologias de efluentes, tais como: descoloração de efluentes de indústrias têxteis e lavanderias, indústrias alcooleiras, desintoxicação de efluentes contendo compostos fenólicos, BTXs, tipologias de pesticidas, entre outros. O ZnO em suspensão tem apresentado resultados fotocatalíticos vantajosos no que diz respeito a descoloração de efluentes têxteis, contudo as partículas de óxido de zinco por exposição à energia UV sofrem foto corrosão ao longo da reação liberando Zn^{2+} no meio, quando maior a exposição do óxido de zinco à luz UV maior é a taxa de dissolução do ZnO (HAN *et al.*, 2010). A utilização do pentóxido de nióbio em reações fotocatalíticas mostrou ter elevada eficiência fotocatalítica, estabilidade química e fotoatividade por diversos ciclos de reutilização, no entanto o óxido, Nb_2O_5 , é muito pouco explorado na fotocatalise heterogênea (PRADO *et al.*, 2008).

Em algumas situações, o uso de partículas de fotocatalisadores em suspensão é restringido, devido à dificuldade em separá-los da solução a ser tratada. Desta forma, o uso de suportes catalíticos, tais como esferas e lâminas de vidro, materiais cerâmicos, membranas, zeólitas e materiais carbonáceos, evita a perda dos catalisadores e a necessidade do uso de meios filtrantes, além de possibilitar o reuso dos fotocatalisadores. Um suporte ideal para o processo fotocatalítico deve desempenhar um papel importante na imobilização do fotocatalisador, tais como: ser biologicamente e quimicamente inerte, não-tóxico, estável ao longo do processo, prontamente disponível e facilmente transformável, e que combine atividade fotocatalítica com alta eficiência de conversão de energia luminosa (FUJISHIMA *et al.*, 2008). O suporte adsorvente apresenta, além destas peculiaridades citadas, área superficial elevada e porosidade que auxiliam na adsorção física das moléculas do contaminante simplificando o mecanismo de reação. No entanto, nem todos os materiais e sistemas satisfazem esses requisitos.

A utilização de fotocatalisadores suportados encontra-se em um patamar atrativo para os pesquisadores, no que se refere à seleção de suportes mais efetivo para as reações fotocatalíticas, a estabilidade do fotocatalisador ao longo da reação, sua aplicabilidade em escala industrial, e quanto a predisposição na formação de intermediários menos tóxicos que o efluente a ser tratado.

Este trabalho tem por objetivo a síntese dos fotocatalisadores Nb_2O_5 , ZnO e Óxido de ferro, suportados em zeólita NaX, e sua aplicação na fotocatalise heterogênea para o tratamento de efluentes têxteis, utilizando radiação artificial UV. A seleção do suporte catalítico (NaX) foi baseada em uma série de características desejáveis: inerte, estabilidade em reação, condições de regeneração, propriedades mecânicas adequadas, área superficial, porosidade e natureza química.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho utilizou-se uma solução de azul de metileno (AM) na concentração de 20 mg/L para representar um efluente têxtil sintético. Este corante foi escolhido devido ao seu expressivo uso na indústria têxtil e pelo fato do seu mecanismo de degradação já ser bem conhecido. Foram preparados catalisadores suportados em zeólita com 10% em massa de Nb_2O_5 , ZnO e Fe_2O_3 , totalizando 3 tipos de fotocatalisadores. A metodologia de síntese utilizada foi a impregnação úmida. Na preparação dos catalisadores impregnados partiu-se de soluções de nióbio, zinco e ferro. Para a solubilização do ácido nióbico, o mesmo foi suspenso em solução de ácido oxálico na proporção de 34,3 mL de solução/g de ácido nióbico. A suspensão reagiu por 24h a 70 °C, obtendo no final uma solução límpida. No preparo das soluções de zinco e ferro, utilizou-se nitrato de zinco e nitrato de ferro, solubilizados em quantidades suficientes de água deionizada.

A metodologia consistiu em pesar o suporte para massa final de 20 g de catalisador suportado. Adicionar o ácido de nióbio, o nitrato de zinco heptahidratado ou o nitrato de ferro nonahidratado solubilizados em quantidade necessária para produzir o catalisador no teor desejado de fase ativa (10%) e levar ao evaporador rotativo a vácuo, até a completa secagem do material. Em seguida, os catalisadores foram levados à estufa por 24h, e foram posteriormente calcinados em mufla, por 5 horas à temperatura de 500°C para o Nb_2O_5 , 400°C para o ZnO e 200°C para o óxido de ferro (Figura 1).

Os catalisadores suportados foram caracterizados por análise textural (BET) utilizando a adsorção/dessorção física de moléculas de N_2 a 77 K, (QUANTACHROME NovaWin2 - version 9.0), pela distribuição granulométrica (CILAS 1064 Líquido) e difratometria de raios X (DRX), realizadas em um difratômetro Philips-Panalytical modelo EMPYREAN, utilizando radiação CuK e monocromador na verificação da

incorporação dos diferentes óxidos metálicos na zeólita e comprovação da formação de fases cristalinas. Foi aferido o ponto de carga nula (pH_{PCZ}) utilizando a metodologia aplicada por Silva *et al.* (2012) com o intuito de determinar o pH ideal da solução de corante para que não houvesse apenas adsorção física das moléculas ao suporte.

Os experimentos da fotocatalise foram realizados em um fotoreator em batelada composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80W recoberta por um tubo de vidro quartzo (Figura1). Foram adicionados às soluções do corante preparadas 5 g/L de cada catalisador suportado. A reação ocorreu por 5 h com temperatura mantida em torno de 25°C. As amostras foram coletadas a cada 30 minutos até o final da reação, totalizando em 10 amostragens. As amostras coletadas foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis no comprimento de onda igual a 664nm com o intuito de analisar a remoção da cor e a mineralização foi verificada por meio da análise de carbono orgânico total (COT) no equipamento TOC-V CPN, Shimadzu.

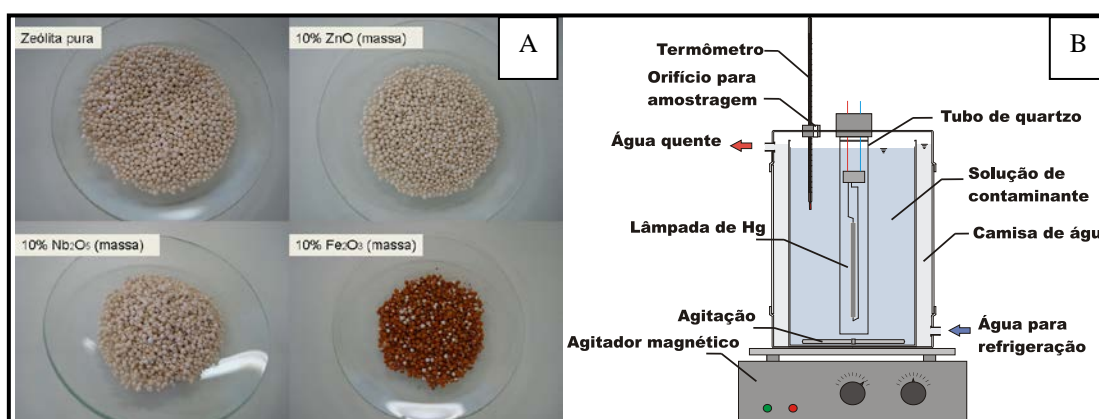


Figura 1 – (A) Fotocatalisadores suportados preparados com 10% de fase ativa e (B) Reator utilizado nas reações fotocatalíticas.

RESULTADOS

De acordo com os dados obtidos da análise de BET para os fotocatalisadores suportados (Tabela 1), observou-se que a zeólita NaX apresentou uma elevada área superficial e distribuição de volume de poros característico de sólido mesoporoso. A mesoporosidade da zeólita deve-se à aglomeração de partículas microporosas para formar grãos esféricos utilizados como suporte. Para os catalisadores Nb₂O₅, ZnO e Óxido de ferro, na concentração de 10% m/m impregnados na zeólita, observou-se que houve uma redução do volume de poros, e da área superficial de 42%, 51% e 58% respectivamente, resultantes da obstrução parcial dos poros da NaX por pequenos cristais de Nb₂O₅, ZnO e Óxido de ferro formados durante a calcinação. Todos os fotocatalisadores suportados apresentaram diâmetro de poros característicos de sólidos mesoporosos. No aspecto granulométrico das amostras nota-se uma diminuição da granulometria para os catalisadores suportados com ZnO e Nb₂O₅ supostamente devido à temperatura de calcinação a que foram submetidos, 400°C e 500°C, respectivamente. Porém com a impregnação com ferro, houve uma aumento da granulometria, provavelmente devido à formação de cristalinos em baixa temperatura de calcinação (200°C).

Tabela 1 - Tamanho e volume de poros do suporte NaX impregnado com 10% de Nb₂O₅, ZnO e Óxido de ferro

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume Total de poros (cm ³ /g)	Granulometria	pH(pcz)
NaX	347,6	0,25	90% < 22,7 µm	8,0
10% Nb ₂ O ₅ /NaX	204,0	0,11	90% < 12,8 µm	7,5
10% ZnO/NaX	169,7	0,15	90% < 15,2 µm	7,0
10% Óxido de ferro/NaX	146,6	0,14	90% < 66,7 µm	7,0

A Figura 02 apresenta a mesoporosidade do suporte puro e impregnado com 10% de pentóxido de nióbio, óxido de zinco e óxido de ferro. Pode-se verificar que mesmo após a impregnação destes óxidos a estrutura mesoporosa da zeólita permaneceu igual.

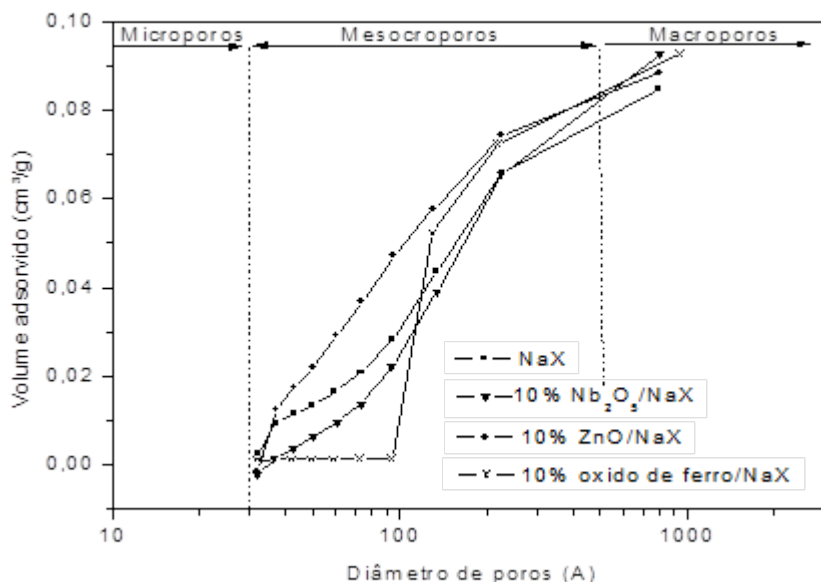


Figura 2 - Distribuição de poros da zeólita NaX, Zeólita suportada com 10%Nb₂O₅, 10% ZnO e 10% óxido de ferro

As análises de difração de raios-X são fundamentadas nas propriedades cristalográficas do material e utilizadas para identificar as estruturas cristalinas do catalisador, quantificando a fase cristalina, detecção de defeitos dos cristais, bem como a determinação do tamanho e diâmetro de partícula (LIN *et al.*, 2013). As amostras dos fotocatalisadores com 10% de Nb₂O₅ calcinada a 500°C (Figura 3), 10% de ZnO calcinada a 400°C (Figura 4) e 10% de Óxido de ferro calcinada a 200°C (Figura 5), foram submetidas à análise de difração de raios-X. Foi observado que o suporte impregnado com pentóxido de nióbio (Figura 3) apresentou picos característicos referentes à cristalinidade do Nb₂O₅ calcinado a 500°C.

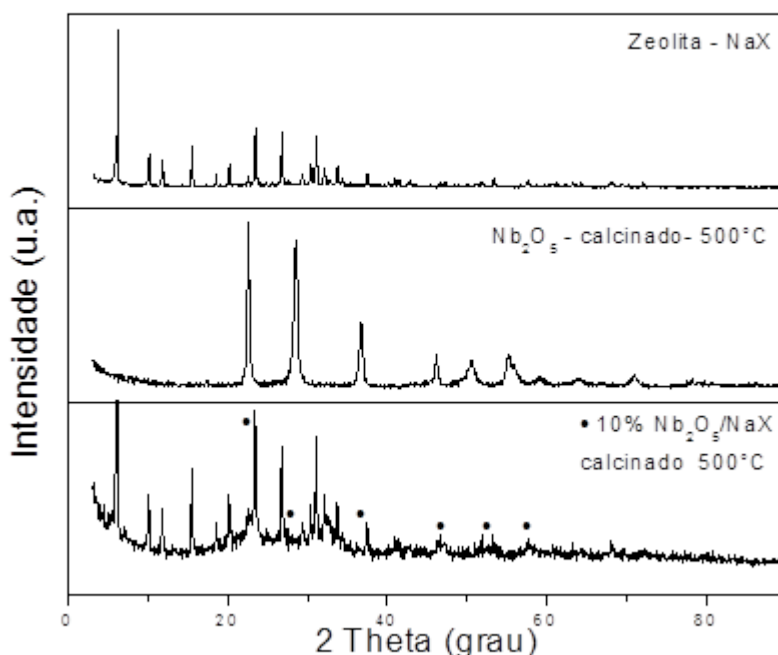


Figura 3 - Difratoograma de raios-X do fotocatalisador com 10% (m/m) de pentóxido de nióbio suportado na NaX

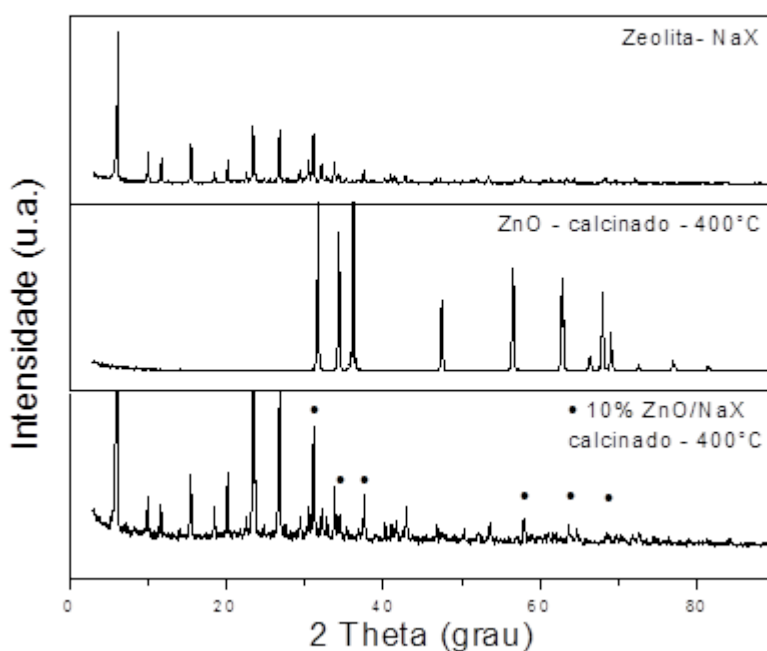


Figura 4 - Difratoograma de raios-X do fotocatalisador com 10% (m/m) óxido de zinco suportado na NaX

No difratograma de raios-x do suporte impregnado com óxido de zinco a 400°C (Figura 4) a presença da fase cristalina do ZnO foi evidenciada na zeólita NaX. Portanto, pode-se concluir que o método de impregnação e a temperatura de calcinação foram suficientes para que houvesse a formação de estruturas cristalinas, essencial para obtenção de fases ativas para o processo fotocatalítico. No entanto, a amostra contendo 10% de óxido de ferro suportado na zeólita NaX (Figura 5) não foi evidenciado a formação de picos característicos da hematita. Pressupõe-se que a temperatura de calcinação a 200°C não foi suficiente para que houvesse a transformação

do nitrato de ferro III em hematita dentro dos poros do suporte. A fase ativa da hematita seria desejável devido o elevado potencial de oxidação do óxido de ferro (HUANG *et al.*, 2011; JAGMINAS *et al.*, 2012).

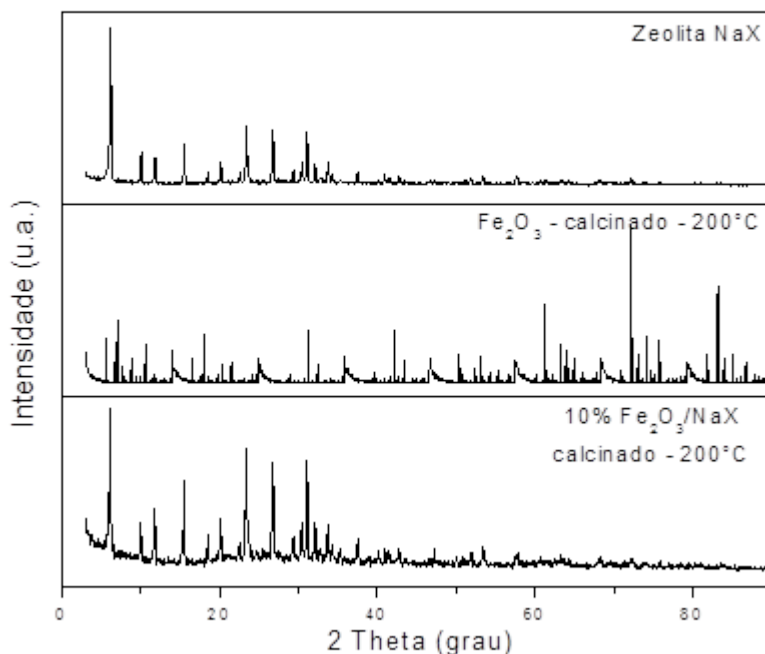


Figura 5 - Difratoograma de raios-X do fotocatalisador com 10% de óxido de ferro suportado na NaX

Nas reações de fotocatalise é sabido que ocorrem interações físicas e químicas na reação entre a solução e o fotocatalisador e que o pH solução interfere na carga de superfície do adsorvente, no grau de ionização das moléculas de adsorção e o grau de dissociação dos grupos funcionais dos sítios ativos. Sendo a solução do corante Azul de Metileno catiônica, a adsorção das moléculas na superfície do fotocatalisador suportado na zeólita pode ser influenciada pela carga de superfície do adsorvente, a qual, por sua vez, é influenciada pelo pH da solução (DABROWSKI, 2001).

Desta forma, os ponto de carga nula (pH_{pcz}) foram aferidos para os fotocatalisadores com 10%(m/m) suportados na zeólita (Tabela 1) afim de determinar o pH ideal da solução Azul de Metileno (catiônico) para a reação fotocatalítica. A reação fotocatalítica ocorreu com as solução do corante pH neutro (7 a 7,5).

O comportamento da degradação do corante Azul de Metileno (AM) utilizando os fotocatalisadores suportados pode ser visualizado na Figura 6. A reação utilizando apenas luz UV não foi capaz de degradar a solução de corante. No entanto, utilizando o fotocatalisador 10%Nb₂O₅/NaX houve a remoção de 50% do corante em apenas 30 minutos de reação e 98% de remoção com 2 horas de reação. Com apenas 10% de fase ativa (nióbio) na zeólita foi capaz de mineralizar aproximadamente 60% das moléculas de corante em 5 horas de reação (Figura 7). A fotodegradação utilizando pentóxido de nióbio estudada por Prado *et al.* (2008) alcançou 100% de degradação do corante índigo carmine em 90 minutos utilizando até 4g/L deste óxido puro em suspensão na reação e foi observada precipitação do nióbio, diminuindo assim sua atividade catalítica devido à sua baixa estabilidade. Utilizando apenas 10% de fase ativa (pentóxido de nióbio) suportado na zeólita verificou-se que foi capaz de mineralizar 60% das moléculas do corante, sem que houvesse a precipitação do óxido.

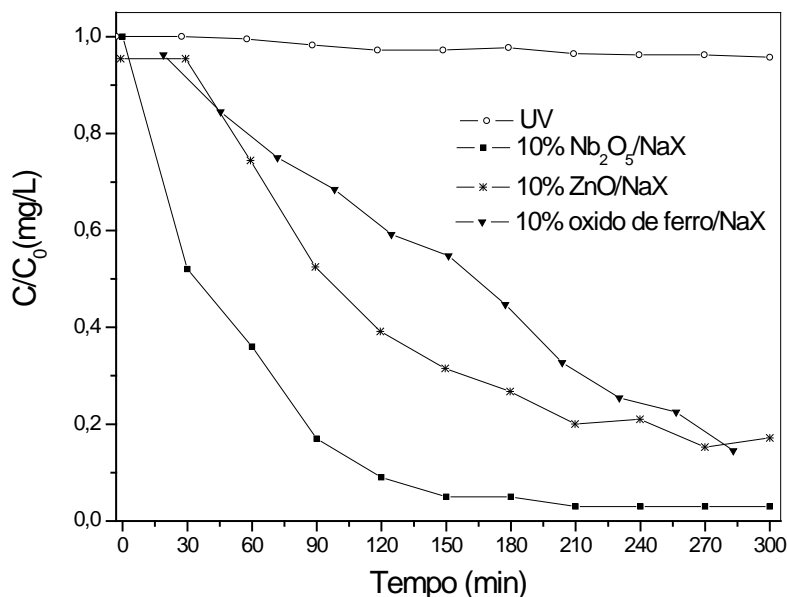


Figura 6 - Porcentagem de remoção da cor do corante Azul de Metileno utilizando radiação UV (fotólise), 10% Nb₂O₅, ZnO e óxido de ferro suportados na zeólita NaX

Comparando os resultados dos fotocatalisadores com 10% ZnO/NaX e 10% de óxido de ferro/NaX, ambos tiveram comportamento de degradação semelhante. No entanto, ZnO/NaX alcançou 50% de degradação com 90 min enquanto que o óxido de ferro/NaX alcançou a mesma porcentagem em 180 minutos de reação. O tempo de reação de 5 horas não foi suficiente para que estes óxidos suportados na zeólita degradassem 100% do corante Azul de Metileno. ZnO/NaX alcançou 80% de remoção da cor e aproximadamente 40% de mineralização, já o óxido de ferro/NaX obteve 35% de mineralização (Figura 7). Nos estudos de Brites *et al.* (2012), ZnO/NaX com 10% de fase ativa alcançou a degradação de 99% e mineralização de 81% do corante Azul Reativo 222 BF à concentração de 10 mg/L com 5 horas de reação.

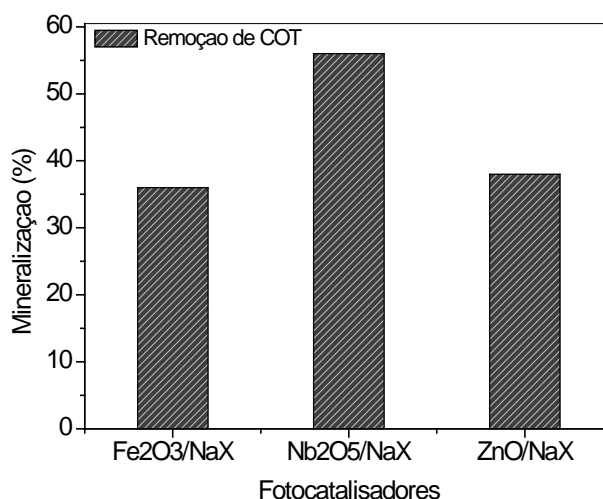


Figura 7 - Mineralização das moléculas do corante Azul de Metileno utilizando fotocatalisadores suportados na zeólita NaX.

CONCLUSÕES

O preparo e a temperatura de calcinação dos fotocatalisadores com 10% (m/m) de Nb_2O_5 , ZnO e óxido de ferro foram eficientes para formar estes compósitos em sua fase ativa. Com relação ao óxido de ferro, a temperatura de 200°C adotada não foi capaz de formar cristalitos na fase hematita no suporte. Contudo o óxido de ferro formado nas cavidades porosas da zeólita se comportou como ótimo agente fotocatalítico, necessitando de mais análises de caracterização para determinar seu real potencial oxidativo no que diz a respeito ao processo heterogêneo. Dentre os óxidos impregnados, o Nb_2O_5 apresentou ser o melhor atingindo um percentual de oxidação de 60%. Pode-se concluir que, a utilização de fotocatalisadores suportados em zeólita do NaX são tão eficientes quanto a utilização destes óxidos em suspensão, com a vantagem de não serem perdidos após as reações fotocatalíticas, podendo ser recirculados no sistema.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, ao CNPQ e à Pro Reitoria de Pesquisa da UFMG, pelas bolsas e financiamento da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRITES, F. F.; SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Effect of support on the photocatalytic degradation of textile effluent. 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation. Porto-Portugal, 2012.
2. DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.
3. FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, v. 63, p. 515-582, 2008.
4. HAN, J.; QIU, W.; GAO, W. Potential dissolution and photo-dissolution of ZnO thin films. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, p. 115-122, 2010.
5. HUANG, Y.-H.; SHIH, Y.-J.; CHANG, C.-C. Adsorption of fluoride by waste iron oxide: The effects of solution pH, major coexisting anions, and adsorbent calcination temperature. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 1355-1359, 2011.
6. JAGMINAS, A. N.; KLIMAS, V.; MAČEK, K. S.; MICKEVIČIUS, S.; BALAKAUSKAS, S. Study on calcination of bi-layered films produced by anodizing iron in dimethyl sulfoxide electrolyte. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 3321-3327, 2012.
7. LIN, H.-Y.; YANG, H.-C.; WANG, W.-L. Synthesis of mesoporous Nb_2O_5 photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting. *Catalysis Today*, v. 174, p. 106-113, 2013.
8. MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 113, p. 81-88, 2004.
9. PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb_2O_5 as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, p. 219-224, 2008.
10. SILVA, M. R. M. F.; OLIVEIRA, M. M.; AVELINO, M. C.; FONSECA, M. G.; ALMEIDA, R. K. S.; SILVA FILHO, E. C. Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. *Chemical Engineering Journal*, v. 203, p. 259-268, 2012.