

CATALISADORES ÓXIDOS E METAL-ÓXIDOS APLICADOS NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G

Daniel Osvaldo Milchiari da Silveira (PIC/Uem), Stefani Castilhos (Participante), Luiz Mário de Matos Jorge (Co-orientador), Onélia Aparecida Andreo dos Santos (Orientadora), e-mail: danielmilchiari@gmail.com.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Maringá, PR.

Engenharias / Engenharia Química.

Palavras-chave: fotocatalise, corante, descoloração.

Resumo:

A indústria têxtil tem um importante impacto ambiental, principalmente pela geração de um grande volume de efluente fortemente colorido. A fotocatalise heterogênea na presença de catalisadores a base de semicondutores óxidos promovidos ou não com metais tem se mostrado como uma boa alternativa para degradação de compostos orgânicos. Neste sentido, este trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho do TiO_2 e do ZnO promovidos ou não com ferro ou com prata na descoloração do corante reativo azul 5G, em fase aquosa, sob radiação UV. Os resultados mostraram que o catalisador a base de óxido de zinco dopado com prata foi o que apresentou o melhor desempenho. A descoloração do corante na presença deste catalisador atingiu 100 % para um tempo de reação inferior a 60 minutos.

Introdução

Nas últimas décadas, com o crescimento populacional e a intensificação da atividade industrial, surgiram muitos problemas ambientais, como a má qualidade do solo, água e ar. Em relação a contaminação dos corpos hídricos, a indústria têxtil se destaca, por gerar grandes volumes de efluentes que quando não são corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (KUNZ, et al., 2002). Dentre vários tipos de contaminantes, os corantes se destacam por serem altamente tóxicos e carcinogênicos (KUNZ et al., 2002). Além disso, o lançamento de efluentes coloridos diretamente nos corpos hídricos afetam a estética, e também limitam a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, causando sérios danos à fauna e à flora. O corante Reativo Azul 5G é um dos mais utilizados na indústria têxtil, é um azocorante normalmente empregado para o tingimento de calças jeans (HONORATO, 2015). A indústria têxtil é responsável pela geração de efluentes com elevados níveis de coloração, devido à presença de corantes que não se fixam à fibra durante o processo de tingimento, assim, várias técnicas de

tratamento de efluentes são utilizadas com o intuito de diminuir a carga poluente. A fotocatalise heterogênea, um processo oxidativo avançado (POA), tem atraído grande interesse da comunidade científica por ter potencial para degradar diversos compostos orgânicos. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de semicondutores por luz solar ou artificial, proporcionando a mineralização de diversos contaminantes (MOURÃO et al., 2010). O TiO_2 e o ZnO são muito utilizados como fotocatalisadores, por serem de baixo custo, fácil obtenção e não apresentarem toxicidade (SILVA, 2017). Contudo, é possível melhorar a atividade destes semicondutores por meio da adição de metais de transição (dopagem), como por exemplo o ferro e a prata. Neste sentido, este trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho dos semicondutores TiO_2 e ZnO promovidos ou não com ferro ou com prata na descoloração do corante reativo azul 5G, em fase aquosa, sob radiação ultravioleta (UV).

Materiais e métodos

Preparação e caracterização dos catalisadores

Para preparar os catalisadores suportados em TiO_2 ou em ZnO , com carga metálica nominal de 5%, em massa, de ferro ou de prata, pelo método da impregnação com excesso de solvente, 20 g de TiO_2 ou 20 g de ZnO foram transferidos para um balão de fundo redondo (1000 mL), ajustável ao sistema do rotaevaporador e, neste adicionou-se 3 mL de água ultra pura, quantidade suficiente para formar uma pasta. Após, 7,76 g de nitrato de ferro (III) nonahidratado (pureza 98% da Synth) ou 1,65 g de nitrato de prata (pureza 98% da Synth) previamente dissolvidos em 5 mL de água ultra pura foram misturados, com leve agitação, com TiO_2 ou com ZnO . O balão contendo a mistura resultante permaneceu em agitação constante no evaporador rotativo (80 rpm) por 14 horas. Após, os catalisadores foram secos por evaporação a vácuo, no rotaevaporador, com aquecimento de 80 °C, durante 1 hora. Em seguida, o balão o foi retirado do rotaevaporador e transferido para uma estufa a 80 °C, onde permaneceu por 24 horas. O material foi removido do balão e triturado em graal de porcelana. Os catalisadores comerciais (Synth, pureza 99,8 %) e sintetizados foram calcinados em mufla (Quimis modelo Q318S24) a 400 °C por 4 horas, seguindo uma rampa de aquecimento (3 °C/min) e, enviados para caracterização por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) para determinação da composição real de cada catalisador, bem como para a realização dos ensaios experimentais.

Ensaio fotocatalítico

O efluente sintético a ser tratado foi preparado com água ultra pura e concentração do corante reativo azul 5G (Texpal) de 10 ppm. A suspensão, 500 mL de solução contendo 0,05 g de catalisador, foi mantida sob agitação magnética constante. O módulo reacional consistiu em uma caixa de aço

contendo em seu interior um reator em batelada de vidro cilíndrico (1000 cm^3) acoplado a um banho termostatizado (Tecnal modelo TE-2005) ajustado para manter a temperatura constante de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A irradiação foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W , isolada por um tubo de quartzo, posicionada acima da superfície do efluente. Para averiguar a adsorção da molécula de corante na superfície do catalisador, a reação foi primeiramente conduzida na ausência de radiação UV (escuro) por 60 min , tempo suficiente para atingir o equilíbrio e, após, na presença de radiação UV, reação fotocatalítica propriamente dita, por 180 min ; totalizando 240 min de reação. Em tempos pré-determinados, alíquotas de 3 mL foram coletadas na saída do reator, filtradas em membrana Milipore e analisadas em espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu, modelo UV-1800) na absorvância de 620 nm , pico referente a absorção máxima do corante.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos com as análises FRX mostram que a composição, em % mássica, foram diferentes das cargas metálicas teóricas nominais (5 % em massa do metal), utilizadas para preparar os catalisadores suportados. Tal fato pode ser explicado pelo processo de calibração do equipamento que utiliza padrões óxidos para identificação dos elementos presentes nas amostras. Para os catalisadores dopados com ferro, observou-se a presença do metal na forma de óxido de ferro (Fe_2O_3) e para os catalisadores dopados com prata, observou-se a presença do metal na forma de óxido de prata (Ag_2O). Assim, para o catalisador Fe/ZnO a quantidade de óxido de ferro, em % mássica, foi de 7,5 %, para o catalisador Ag/ZnO a quantidade de óxido de prata, em % mássica, foi de 5,7 % enquanto que a para o catalisador Ag/ TiO_2 a quantidade de óxido de prata, em % mássica, foi de 3,2 %. Contudo, as análises mostram a presença dos metais na superfície dos óxidos semicondutores, indicando que a dopagem foi realizada com sucesso.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos com os ensaios de adsorção e fotocatalise realizados na presença dos óxidos comerciais puros e na presença dos catalisadores suportados dopados com ferro ou com prata, calcinados (cal). De acordo com os resultados, a % de adsorção do corante na superfície dos catalisadores foi baixa, sendo que o maior valor (14 %) foi obtido para o catalisador 5% Fe/ZnO. Para os demais catalisadores a quantidade de corante adsorvida ficou abaixo de 10%. Com relação à fotodescoloração, observa-se que o ZnO foi mais eficiente do que TiO_2 . A % de descoloração observada para o ZnO puro foi de 98 %, já nos primeiros 60 min de reação, enquanto que para o TiO_2 foi de 56 %. Por sua vez, a adição de prata na superfície dos óxidos puros aumenta a fotoatividade do catalisador, independentemente do tipo de óxido semiconductor. Contudo, a adição de ferro exerce pouca ou nenhuma influência na fotoatividade dos óxidos puros usados como suporte. A porcentagem de descoloração, em 60 min de reação, obedeceu a seguinte ordem: 5%Ag/ZnO > ZnO > 5%Fe/ZnO > 5%Ag/ TiO_2 > 5%Fe/ TiO_2 > TiO_2 .

Tabela 1 – Descoloração do corante reativo azul 5G por adsorção e por reações fotocatalíticas.

Tempo de Reação (min)	Adsorção (%)		Fotocatálise (%)	
	60	60	120	180
Catalisador (cal)				
TiO ₂	5	56	86	97
5%Ag/TiO ₂	4	69	89	100
5%Fe/TiO ₂	4	60	82	96
ZnO	8	98	100	100
5%Ag/ZnO	7	100	100	100
5%Fe/ZnO	14	95	100	100

Conclusões

O catalisador que apresentou o melhor desempenho no tratamento de águas contendo o corante reativo azul 5G, dentre os estudados, foi o 5%Ag/ZnO que apresentou 100 % de descoloração já nos primeiros 60 min de reação. Contudo, todos os catalisadores apresentaram um bom desempenho no tratamento de efluentes contendo o corante reativo azul 5G.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ e ao PIC/UEM pelo suporte oferecido na realização deste trabalho.

Referências

- HONORATO, A. C. **Biossorção do Corante Azul Reativo 5G em Efluentes Têxteis Utilizando Resíduos Agroindustriais**. 2015. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2015;
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002;
- MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Synthesis of TiO₂-coated CoFe₂O₄ photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, n. 2, p. 284-292, 2010.
- SILVA, G. N. **Estudo da fotodegradação da atrazina na presença de nanopartículas de óxidos mistos aplicando diferentes formas de energias**. 2017. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.