

PREPARAÇÃO DO SISTEMA ME-TIO₂/CLINOPTILOLITA PARA USO COMO CATALISADOR NA REAÇÃO FOTO-FENTON

Jhenifer Scarlet de Souza Monteiro (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante, Bruna Gonçalves de Souza (Coorientador), Marcos de Souza (Orientador). E-mail: msouza2@uem.br.

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

Engenharia Química/ Processos Industriais de Engenharia Química.

Palavras-chave: Fotocatálise; Zeólita Natural; Degradação.

RESUMO

A busca por novos métodos de tratamento de resíduos é incentivada especialmente devido aos efluentes têxteis. A fotocatalise é uma opção de tratamento, mas a recuperação de fotocatalisadores é um desafio. Catalisadores de TiO₂ dopados com metais de transição têm sido utilizados para magnetizar os fotocatalisadores e facilitar sua recuperação, e fornecer uma fonte de ferro para a reação foto-Fenton. Neste estudo, a clinoptilolita, uma zeólita natural, foi impregnada com TiO₂ e Fe para a degradação foto-Fenton de poluentes têxteis, por meio de um planejamento experimental como metodologia de avaliação dos resultados de fotocatalise. A porcentagem média de descoloração do corante *Reactive Blue* de 98,35%.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil tem impacto ambiental devido ao lançamento de efluentes em corpos hídricos contendo resíduos de corantes gerados durante o processo de tingimento. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são uma promissora tecnologia de tratamento de efluentes da indústria têxtil, que degrada poluentes orgânicos gerando radicais livres altamente ativos. Dentre os diferentes POAs, a fotocatalise utilizando óxidos metálicos semicondutores como catalisadores sob radiação UV tem sido amplamente estudada (GOULART; ALVES; MASCARO, 2019; PERALTA-HERNÁNDEZ *et al.*, 2006).

O dióxido de titânio, um fotocatalisador estável, não tóxico e de baixo custo, é amplamente usado em POAs. Contudo, sua separação das águas residuais é desafiadora. Para superar isso, foram desenvolvidos compósitos de TiO₂ para aprimorar seu desempenho fotocatalítico. O processo foto-Fenton tem sido investigado para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos. A reação de foto-Fenton (Equações 1 e 2) é a combinação de H₂O₂, Fe²⁺ e radiação, que gera radicais OH· através da redução de íons de ferro e da fotólise de H₂O₂ (MURUGAN *et al.*, 2013).



Os radicais hidroxila ($OH \cdot$) são altamente reativos e a radiação UV aumenta a taxa de decomposição dos compostos orgânicos. O desenvolvimento de nanomateriais tem aprimorado a eficiência dos processos fotocatalíticos. Materiais contendo íons de metais de transição são usados em compósitos com titânia para facilitar a separação de águas residuais. Além disso, a aplicação de óxidos de metais de transição como catalisadores em reações foto-Fenton heterogêneas oferece vantagens como custo baixo e possibilidade de remoção magnética da solução reacional (GAI; ROPER; WHITE, 2002).

O objetivo do trabalho foi avaliar a degradação de corante têxtil *Reactive Blue* ($C_{40}H_{25}CuN_9O_{14}S_5$) por zeólitas naturais modificadas com íons de metal de transição, analisando a atividade catalítica dos fotocatalisadores na reação foto-Fenton. Como metodologia de pesquisa, foi realizado um planejamento experimental, buscando-se otimizar as variáveis (pH, temperatura e tempo de reação) na reação da fotocatalise.

MATERIAIS E MÉTODOS

A zeólita natural Clinoptilolita (SiO_2 71,04 %m/m e Al_2O_3 11,57 %m/m), Cloreto férrico hexahidratado e Dióxido de Titânio foram gentilmente cedidos pelas respectivas empresas Celta Brasil, VETEC e Degussa e foram utilizadas como suporte para os fotocatalisadores a serem produzidos.

- Síntese do catalisador: o fotocatalisador foi sintetizado a partir do semicondutor TiO_2 impregnado na zeólita junto com outro semicondutor, o ferro. A modificação da zeólita foi por troca iônica com o metal desejado. Após a troca iônica, o catalisador foi preparado seguindo os seguintes passos: foi feita uma filtração a vácuo da solução; levado para a estufa durante duas horas e macerado para redução das partículas.

- Caracterização do catalisador: o catalisador foi caracterizado por várias técnicas, incluindo DRX, PAS (*Photoacoustic Spectroscopy*) e Mossbauer, para entender melhor sua atuação na fotodegradação do contaminante orgânico. Isso permitiu uma boa compreensão de como ele funciona.

- Avaliação catalítica: a avaliação catalítica foi realizada seguindo um planejamento fatorial do tipo *Box-Behnken* com três fatores: pH, concentração de catalisador e tempo de reação. A variável resposta foi a descoloração do corante *Reactive Blue*. Para o ajuste da faixa de pH entre 2 e 4 foi utilizado a adição de ácido clorídrico, pois em pH baixos a zeólita adsorve melhor. As reações foto-Fenton foram conduzidas em temperatura ambiente em um reator de vidro, com uma lâmpada como fonte de energia. O catalisador foi disperso na solução do corante e mantido no escuro em agitação por duas horas antes da adição de H_2O_2 e início da reação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O metal impregnado na zeólita com TiO_2 foi o ferro, com 5% m/m, por meio de uma troca iônica por síntese aquosa. O DRX foi feito para obter informações sobre a estrutura cristalina da zeólita pura e da zeólita com TiO_2 impregnada com ferro. Os

resultados da técnica auxiliaram na identificação da efetividade da troca iônica, porém não foi suficiente para saber se os sítios teriam sido ocupados por Ferro (II) (Fe^{+2}) ou Ferro (III) (Fe^{+3}). Para verificar a ocupação dos sítios nos fotocatalisadores, avaliou-se a aplicação da técnica de Mössbauer, onde foi possível observar que durante a troca houve a existência de Ferro (II) (Fe^{+2}) (Figura 1). Foi realizada a Fotoacústica (PAS), para determinar com exatidão a energia de *bandgap* para que a reação foto-Fenton ocorresse. Assim a energia necessária para amostra realizar a reação seria entre 420 nm e 650 nm. Os testes catalíticos ocorreram em uma câmara fechada, com uma lâmpada de xenônio, selecionada a partir dos resultados da caracterização PAS.

Foram realizados 15 experimentos em duplicata, com triplicata do ponto central, sendo utilizado o espectrofotômetro para analisar a remoção do corante da solução. A zeólita tem um melhor desempenho de adsorção em pH menor e, por estar impregnada com ferro, espera-se que seja menor, já que a presença de ferro nas zeólitas frequentemente resulta em uma maior afinidade para adsorver certos contaminantes em condições ácidas. A maior concentração de catalisador resulta em uma maior superfície de contato, o que pode favorecer a reação fotocatalítica, já que esta ocorre principalmente na superfície do catalisador. Por fim, um maior tempo de reação também pode otimizar a reação fotocatalítica. Porém, os resultados mostraram que o ponto ótimo coincidiu com o ponto central (pH 3, concentração de catalisador 250 mg/L e tempo de reação 60 min), indicando que apesar das considerações, as variáveis podem não ter sido significativas.

Tabela 1: Planejamento fatorial *Box-Behnken*

Experimento	pH	[catalisador] ₀ (mg/L)	t (min)	R ₁ (%)	R ₂ (%)
1	-1 (2,0)	-1 (100,0)	0 (60,0)	96,02	91,70
2	+1 (4,0)	-1 (100,0)	0 (60,0)	77,84	73,18
3	-1 (2,0)	+1 (400,0)	0 (60,0)	83,30	80,68
4	+1 (4,0)	+1 (400,0)	0 (60,0)	98,30	88,75
5	-1 (2,0)	0 (250,0)	-1 (30,0)	98,30	77,84
6	+1 (4,0)	0 (250,0)	-1 (30,0)	90,00	90,91
7	-1 (2,0)	0 (250,0)	+1 (90,0)	93,75	86,36
8	+1 (4,0)	0 (250,0)	+1 (90,0)	92,61	92,05
9	0 (3,0)	-1 (100,0)	-1 (30,0)	98,86	94,32
10	0 (3,0)	+1 (400,0)	-1 (30,0)	83,64	92,05
11	0 (3,0)	-1 (100,0)	+1 (90,0)	95,45	90,34
12	0 (3,0)	+1 (400,0)	+1 (90,0)	96,02	86,93
13	0 (3,0)	0 (250,0)	0 (60,0)	98,86	97,16
14	0 (3,0)	0 (250,0)	0 (60,0)	82,16	90,34
15	0 (3,0)	0 (250,0)	0 (60,0)	98,98	97,73

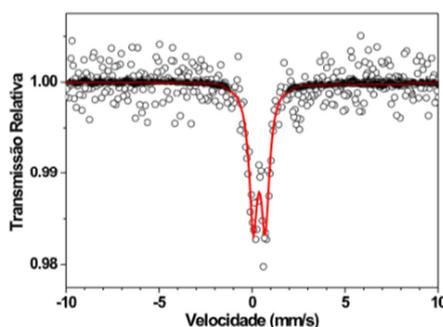


Figura 1 – Resultado da técnica de caracterização Mossbauer

CONCLUSÕES

Os objetivos propostos foram cumpridos, onde o corante foi degradado em uma condição ótima de pH 3, com concentração de 250 mg/L e tempo de 60 minutos. Os resultados obtidos estão em concordância com as referências bibliográficas utilizadas, validando-se a abordagem adotada. A eficácia da zeólita modificada na degradação do corante reforça seu potencial como agente eficiente nesse processo.

AGRADECIMENTOS

À CNPq pelo apoio financeiro e à professora Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante pelo suporte no desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

GAI PL, ROPER R, WHITE MG. **Recent advances in nanocatalysis research.** Curr Opin Solid State Mater Sci. 2002;6(5):401–6.

GOULART LA, ALVES SA, MASCARO LH. **Photoelectrochemical degradation of bisphenol A using Cu doped WO₃ electrodes.** J Electroanal Chem [Internet]. 2019; 839:123–33. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665719301882>

MURUGAN R, BABU VJ, KHIN MM, NAIR AS, RAMAKRISHNA S. **Synthesis and photocatalytic applications of flower shaped electrospun ZnO–TiO₂ mesostructures.** Mater Lett [Internet]. 2013;97:47–51. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X13001043>

PERALTA-HERNÁNDEZ JM, MEAS-VONG Y, RODRÍGUEZ FJ, CHAPMAN TW, MALDONADO MI, GODÍNEZ LA. **In situ electrochemical and photoelectrochemical generation of the fenton reagent: A potentially important new water treatment technology.** Water Res [Internet]. 2006 Aug 23;40(9):1754–62. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135406001497>