

## SÍNTESE DE HETEROCATALISADORES PARA APLICAÇÃO EM REAÇÃO FOTO-FENTON

Pedro Antonio Galacci Reinert (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Mara H. N. O. Scaliante (Orientadora). Bruna G. de Souza (Co-orientadora). E-mail: mhoscaliante@uem.br.

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

**Área e subárea do conhecimento:** Engenharias/Tecnologia Química.

**Palavras-chave:** Poluição Hídrica; Efluente Têxtil; Fotocatálise.

### RESUMO

A poluição de corpos hídricos por efluentes industriais contendo corantes representa uma grave ameaça ambiental devido ao caráter carcinogênico e mutagênico desses compostos, além da poluição visual que interfere na fotossíntese e no equilíbrio dos ecossistemas aquáticos. Nesse contexto, o presente projeto sintetizou e caracterizou heterocatalisadores de ferro e zinco suportados em Clinoptilolita para aplicação em processos foto-Fenton visando à degradação do corante *Reactive Blue*. A modificação da zeólita envolveu troca iônica e foi seguida de análises como Difração de Raios-X (DRX), Absorção Atômica (AAS), Mössbauer e Fotoacústica (PAS). A avaliação fotocatalítica, otimizada via planejamento Box-Behnken, considerou o pH do meio, a concentração de catalisador e o tempo de reação. Os catalisadores 2,5Fe-Clp e 2,5Fe/2,5Zn-Clp apresentaram degradação superior a 95%. Análises ambientais verificaram o residual de peróxido, lixiviação de metais e descoloração. Conclui-se que a tecnologia oferece uma solução promissora para o tratamento de águas contaminadas com corantes industriais.

### INTRODUÇÃO

A Indústria Têxtil despeja toneladas de resíduos nos corpos hídricos, impactando a qualidade da água pela poluição visual e expondo a sociedade a compostos carcinogênicos. Então, destacam-se os corantes, em especial o *Reactive Blue*, cuja degradação por processos fotocatalíticos, como o foto-Fenton, a qual envolve a redução de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  ativada por luz na presença de  $H_2O_2$ , gerando radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ), vem sendo amplamente investigada pela comunidade científica. A Clinoptilolita, uma zeólita natural, é interessante como suporte catalítico devido à sua capacidade de troca iônica (Badeenezhad et al., 2019). Nesse contexto, o projeto

visa sintetizar, caracterizar e avaliar catalisadores de Clinoptilolita impregnada com ferro e zinco na degradação do *Reactive Blue* via foto-Fenton, além de propor uma breve análise ambiental do processo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram investigados dois catalisadores a base de Clinoptilolita, sendo um impregnado apenas com ferro (2,5Fe-Clp) e outro com ferro e zinco (2,5Fe/2,5Zn-Clp), sendo os metais presentes no teor mássico de 2,5%. Para a síntese a seguinte rota foi empregada: agitação de 10g de Clinoptilolita em uma solução contendo a massa de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para o teor de Fe por 48h, seguida de filtração à vácuo em filtro de papel comum e secagem em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 1h. No caso de 2,5Fe/2,5Zn-Clp, o processo foi repetido para a impregnação do Zn, utilizando como fonte ZnO, porém devido à sua baixa solubilidade em água, houve a formação de precipitado o qual se aderiu ao material, e foram realizadas lavagens para remover a maior quantidade possível. Seguiu-se para as caracterizações: Análise Composicional por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Mössbauer e Espectroscopia Fotoacústica (PAS).

A próxima etapa foi referente à avaliação fotocatalítica, a qual consistiu em 15 testes reacionais em duplicata seguindo um planejamento experimental do tipo Box-Behnken com 3 níveis: pH (2, 3, 4), concentração de catalisador ( $C = 100, 250$  e  $400\text{mg/L}$ ) e tempo de reação ( $t = 30, 60$  e  $90\text{min}$ ), sendo a variável dependente o rendimento médio obtido por espectroscopia de absorção na região UV-VIS. Cada teste envolveu a agitação no escuro por duas horas de  $40\text{mL}$  de uma solução  $20\text{mg/L}$  de *Reactive Blue* no pH e concentração de catalisador especificados pelo planejamento, seguida da adição de  $2\text{mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (m/V) para que, então, a lâmpada fosse acesa e permanecesse ligada pelo tempo também especificado. Por fim, foi realizada uma breve análise ambiental quanto ao residual de peróxido de hidrogênio, lixiviação de metais e descoloração nos testes reacionais de maior rendimento médio, baseando-se na metodologia apresentada por Martins (2017).

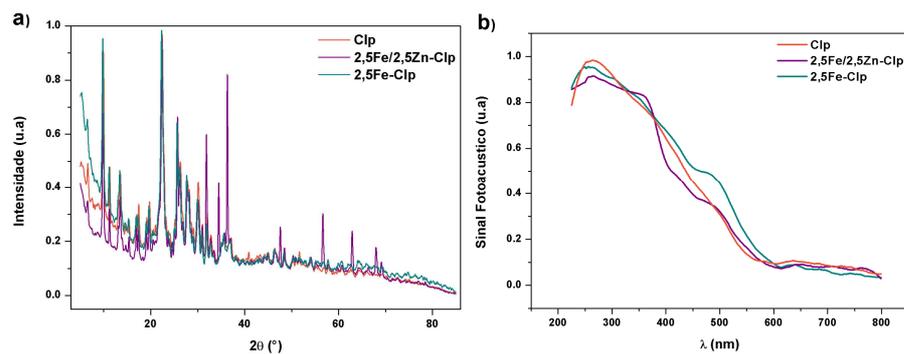
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise composicional está reportada na Tabela 1. Então, como todos os metais estão presentes em concentrações superiores às obtidas na clinoptilolita não modificada (Clp), pode-se confirmar a impregnação e que o elevado valor de Zn é devido à observação relatada. A Figura 1a) ilustra alterações estruturais pela modificação dos picos característicos de Clp, o que corrobora o indicativo de troca iônica. A presença de  $\text{Fe}^{3+}$  é obrigatória para o processo, a qual é confirmada,

segundo Blanco e Andrés (2016), pelos valores de deslocamento isomérico inferiores a 0,8 mm/s obtidos pela Espectroscopia de Mössbauer. A partir da energia de *Band Gap* obtida por PAS, Figura 1b), as quais foram respectivamente para Clp, 2,5Fe-Clp e 2,5Fe/2,5Zn-Clp 2,64, 2,38 e 2,17 eV, constatou-se uma faixa de transição óptica no visível, viabilizando o uso da lâmpada Xenon 35W como fonte luminosa.

**Tabela 1** – Análise composicional.

IDENTIFICAÇÃO	VALOR ESPERADO (mg/L)	VALOR LIDO NO AAS (mg/L)
Clp	-	64,39 Fe e 18,82 Zn
2,5Fe-Clp	17,46 Fe	30,45 Fe
2,5Fe/2,5Zn-Clp	17,37 Fe e 40,57 Zn	29,36 Fe e 120,45 Zn



**Figura 1** – a) Difratomogramas normalizados, b) Espectros fotoacústicos normalizados.

Determinou-se então que as condições ótimas de pH, C e t para 2,5Fe-Clp foram respectivamente 2, 400mg/L e 60min, enquanto que para 2,5Fe/2,5Zn-Clp, 2, 250mg/L e 90min. Quanto à taxa de degradação, foram obtidos os respectivos valores de 95,21 e 97,79%. Por fim, para a análise ambiental realizada nessas condições, constatou-se que o residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a quantidade de metal lixiviada e a taxa de descoloração para 2,5Fe-Clp foram respectivamente 0,003% (m/V), 3,608mg/L de ferro e 41,94%, já para 2,5Fe/2,5Zn-Clp, 0,002% (m/V), 9,771mg/L de ferro, 14,7mg/L de zinco e 69,35%. Os baixos valores residuais apontam que praticamente todo o peróxido foi consumido, o que é um excelente indicativo, pois uma quantidade em excesso poderia diminuir o rendimento pelo sequestro de radicais hidróxi, além de liberar um potente agente oxidante. De acordo com a resolução n° 430 do CONAMA (BRASIL, 2011), os valores lixiviados de Fe respeitam o limite de 15mg/L para águas residuais, o mesmo não ocorre com o zinco, cujo valor máximo permitido é de 5mg/L, o que se justifica pelo precipitado de

ZnO formado. É possível constatar que 2,5Fe/2,5Zn-Clp contribuiu mais no combate à poluição visual, devido à maior taxa de descoloração.

## CONCLUSÕES

O projeto investigou a degradação de *Reactive Blue* via reação foto-Fenton utilizando catalisadores metálicos em suporte zeolítico. A caracterização confirmou a presença de Fe<sup>3+</sup> e uma transição no visível, validando a rota de síntese e a escolha da fonte luminosa. A otimização dos parâmetros pH, concentração de catalisador e tempo de reação resultou em taxas de degradação acima de 95%. Avaliações ambientais discutiram a viabilidade de tais processos. Sugere-se ampliar a pesquisa para efluentes têxteis e realizar um estudo cinético da reação foto-Fenton.

## AGRADECIMENTOS

À CNPq-Fundação Araucária pelo apoio financeiro na condição de bolsista.

## REFERÊNCIAS

BADEENEZHAD, A. et al. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by natural clinoptilolite and clinoptilolite modified by iron oxide nanoparticles. **Molecular Simulation**, v. 45, n. 7, p. 564-571, 2019. Disponível em: [https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08927022.2018.1564077?casa\\_tokenGobLdokPIg8AAAAA:mgX9ubMBle9PeEKw21BFXJ6r3qzgNadSNwta8kToaQV1Gg9aDllaQ8kG9Qukjg-R0](https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08927022.2018.1564077?casa_tokenGobLdokPIg8AAAAA:mgX9ubMBle9PeEKw21BFXJ6r3qzgNadSNwta8kToaQV1Gg9aDllaQ8kG9Qukjg-R0). Acesso em: 30 set. 2023.

BLANCO, O.; ANDRÉS, A. **Preparación de pseudo-brookita por vía sol-gel para la degradación de fenol empleando foto-fenton heterogéneo: Efecto de la relación Fe: Ti, pH del medio y temperatura de calcinación**. Tese (Doutorado), 2016. Disponível em: <http://saber.ucv.ve/handle/10872/15081>. Acesso em: 2 mar. 2024.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Institui o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Disponível em: [https://www.suape.pe.gov.br/images/publicacoes/CONAMA\\_n.430.2011.pdf](https://www.suape.pe.gov.br/images/publicacoes/CONAMA_n.430.2011.pdf). Acesso em: 17 ago. 2024.

MARTINS, D. C. C. **Tratamento de solução modelo de ácido húmico e lixiviado de aterro sanitário via oxidação em água supercrítica**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá,

33° Encontro Anual de Iniciação Científica  
13° Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



10 e 11 de Outubro de 2024

2017. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/6164>. Acesso em: 18 jun. 2024.

