

Síntese de catalisadores ZnO suportados em zeólita NaY para aplicação na fotodegradação de corante têxtil

Synthesis of ZnO catalysts supported on NaY zeolite for application in the photodegradation of textile dye

Victor Gabriel de Faria Pastre
victorpastre@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil.

Thábata K. Formicoli de Souza Freitas
thabata.karoliny@gmail.com
Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil

Andréia Anschau
andreiaanschau@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Renata Padilha de Souza
renatapsouza@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

RESUMO

O setor têxtil é considerado o maior responsável pela contaminação ambiental, pois consome grande quantidade de água, gerando elevados volumes de efluentes. Esses efluentes apresentam altos valores de DBO, DQO e grande concentração de compostos tóxicos e mutagênicos, dentre eles os corantes, necessitando de tratamento adequado antes do despejo em corpos hídricos. A fotocatalise destaca-se no tratamento de resíduos por ser um método relativamente barato e considerado uma tecnologia “verde”. Este trabalho objetivou a síntese de catalisadores utilizando ZnO impregnado em zeólita NaY e sua aplicação na degradação do corante têxtil azul reativo 5G. Investigou-se o efeito da concentração de ZnO impregnado (5%, 10% e 15%) e a influência do pH (3,0; 5,0 e 7,0) na fotodegradação. O corante foi caracterizado por varredura em espectrofotômetro UV-Vis. A concentração do catalisador foi de 0,250 g L⁻¹ e a eficácia do processo foi mensurada após 300 minutos de reação, através da redução da absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$) e eficiência cinética. O catalisador 15% ZnO/NaY em pH 3,0 proporcionou a maior degradação, 50% de redução de absorbância e obteve a maior eficiência cinética ($k_{\text{op}} = 0,0023$), com $t_{1/2}$ de 300 minutos, o que pode ser explicado pelo favorecimento da reação em pH ácido tendo em vista o caráter aniônico do poluente e a maior quantidade de ZnO impregnado no suporte.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatalise. Corante. Têxtil. Zeólita. Fotodegradação.

ABSTRACT

The textile sector is considered the most responsible for the environmental contamination, since it consumes a great amount of water, generating high volumes of effluents. These effluents have high values of BOD, COD, toxic and mutagenic compounds, among them the dyes, requiring adequate treatment before pouring into water bodies. Photocatalysis stands out in waste treatment because it is a relatively inexpensive method and is considered a "green" technology. This work aimed at the synthesis of catalysts using NaY zeolite impregnated on ZnO and its application in the degradation of reactive blue 5G textile dye. The effect of the concentration of impregnated ZnO (5%, 10% and 15%) and the influence of pH (3.0, 5.0 and 7.0) on the photodegradation was investigated. The dye was characterized by UV-Vis spectrophotometer scanning. The concentration of the catalyst was 0.250 g L⁻¹ and the efficacy of the process was measured after 300 min of reaction by reducing absorbance (λ_{max}) and kinetic efficiency. The 15% ZnO/NaY catalyst at pH 3.0 provided the highest degradation, 50% of absorbance reduction and obtained the highest kinetic efficiency ($k_{\text{op}} = 0.0023$), with $t_{1/2}$ of 300 min, which can be explained by favoring the reaction at acid pH in view of the anionic character of the pollutant and the greater amount of ZnO impregnated in the support.

KEYWORDS: Photocatalysis. Dye. Textile. Zeolite. Photodegradation.

Recebido: 12 set. 2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autorial:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

O setor industrial têxtil é um dos maiores geradores de efluentes. Esse efluente tem como características: elevados valores de pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e turbidez, além da presença de compostos químicos nocivos, como os corantes sintéticos, potencialmente mutagênicos (VACCHI et al. 2017). Devido a isso, o setor têxtil possui um dos maiores potenciais poluidores entre os setores industriais (ANASTASI et al., 2012). Devido aos impactos ambientais causados pelo efluente têxtil, utilizam-se técnicas para o tratamento destes resíduos. Entretanto, as técnicas mais comuns não destroem os contaminantes devido a sua natureza recalcitrante (RIBEIRO et al., 2015), apenas os transfere de fase, gerando subprodutos que ainda necessitam de tratamento (BILAL et al., 2018).

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POA's) destacam-se por levarem as substâncias atacadas à total mineralização (VAIANO; IERVOLINO (2018). A fotocatalise é um tipo de POA baseado na irradiação de catalisadores para a geração de radicais hidroxila (DEWIL et al., 2017). Além disso, é um processo não seletivo, com cinética de reação elevada e pode utilizar a radiação da luz solar, por isso é considerada uma tecnologia “verde” (BYRNE et al., 2018).

A recuperação dos catalisadores após fotocatalise é dificultada pois apresentam-se na forma de nanopartículas. Além disso, pode ocorrer a sinterização de partículas do catalisador, diminuindo os sítios ativos que formam os radicais (DONG et al., 2015). Visando superar tais limitações, diversos estudos propõem a imobilização do catalisador em suportes, como carvão ativado e zeólitas (PADILHA et al., 2013; SACCO et al., 2018). As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos compostos de SiO_4 e AlO_4 , que possuem excelente capacidade de adsorção, elevada área superficial e grande quantidade de poros. Podem ainda ser utilizadas como catalisadores em diversos tipos de reações, devido a sua acidez interna (BRITES-NÓBREGA et al., 2015). Assim sendo, podem contribuir para o aumento da atividade de fotocatalisadores. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar catalisadores ZnO suportados em zeólita NaY e avaliar a capacidade de fotodegradação do corante têxtil azul reativo 5G. Além de analisar a influência do pH, a porcentagem de ZnO impregnado, e analisar a eficiência cinética de cada fotocatalisador.

METODOLOGIA

Foram utilizados como catalisadores: ZnO puro (Dinâmica), ZnO suportado em zeólita do tipo NaY (Baylith – BAYER) e zeólita NaY pura. A síntese dos catalisadores ZnO/NaY foi realizada através da impregnação por via úmida, baseada na metodologia proposta por Brites-Nóbrega et al. (2015). A zeólita, previamente seca, foi adicionada em solução contendo nitrato de zinco hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), de modo a promover a impregnação de 5, 10 e 15% em massa de ZnO no suporte. A retirada da água foi realizada em evaporador rotativo à vácuo, seguida de 24 horas em estufa para secagem completa. Posteriormente, todos os catalisadores foram calcinados por 5 horas a 500°C para sua ativação.

O reator fotoquímico consistiu de uma caixa de dimensões 80x80x50 cm (largura, altura e profundidade) com suas paredes internas pintadas de preto, equipado com duas ventoinhas de cada lado para garantir a refrigeração do ambiente interno. Uma lâmpada de Hg de 125 W (Empalux) sem o bulbo de vidro

foi instalada em seu interior para servir de fonte de radiação UV. As reações foram realizadas em béqueres de borossilicato utilizando 350 mL de solução aquosa com o corante azul reativo 5G em concentração 10 mg L^{-1} . O catalisador foi adicionado em concentração $0,250 \text{ g L}^{-1}$. Também foram realizadas reações sem catalisador, de modo a observar o processo de fotólise. As soluções contendo o catalisador e o poluente foram submetidas a agitação, utilizando agitador magnético, durante 30 min antes do início da exposição à luz UV, visando o equilíbrio adsorção-dessorção do corante na superfície do catalisador. Em seguida, as soluções foram irradiadas durante o período de 300 min, tendo amostras retiradas antes do início do processo fotocatalítico e a cada uma hora de exposição. Foram realizadas reações em pH 3,0, 5,0 e 7,0 (natural), utilizando cada catalisador sintetizado e sem a presença de catalisador. Os ajustes de pH foram feitos a partir de soluções de HCl e NaOH a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para avaliação da degradação do corante, as amostras retiradas foram analisadas por espectrometria de varredura em espectrofotômetro Genesys 10S, nos comprimentos de 200 até 800 nm. A eficiência de cada catalisador foi medida através da redução no pico de máxima absorvância ($\lambda_{m\acute{a}x}$), utilizando a Eq. (1):

$$\% \text{ redução em } \lambda_{m\acute{a}x} = \frac{Abs_0 - Abs}{Abs_0} \times 100 \quad (1)$$

A cinética de cada reação foi analisada mediante a determinação da constante de velocidade utilizando a equação de primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood, conforme Eq. (2). Além disso, foi estipulado o tempo de meia vida do poluente em cada reação, aplicando a Eq. (3).

$$\ln \frac{Abs_0}{Abs} = k_{ap} \cdot t \quad (2)$$

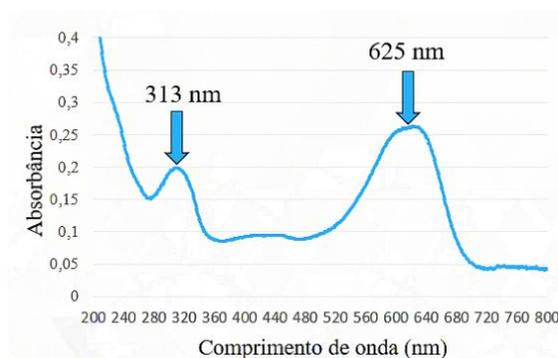
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{ap}} \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE

A análise em espectrofotômetro de varredura da solução de concentração 10 mg L^{-1} em pH 7,0, pH natural do corante Azul Reativo 5G, gerou o espectro conforme Figura 1. Observaram-se dois picos de absorvância, em 313 nm, relacionado a grupos auxiliares da molécula do corante, e em 625 nm, que corresponde ao grupo cromóforo, dessa forma foi o pico selecionado para análise da redução de absorvância.

Figura 1 – Espectro de absorção do corante Azul Reativo 5G

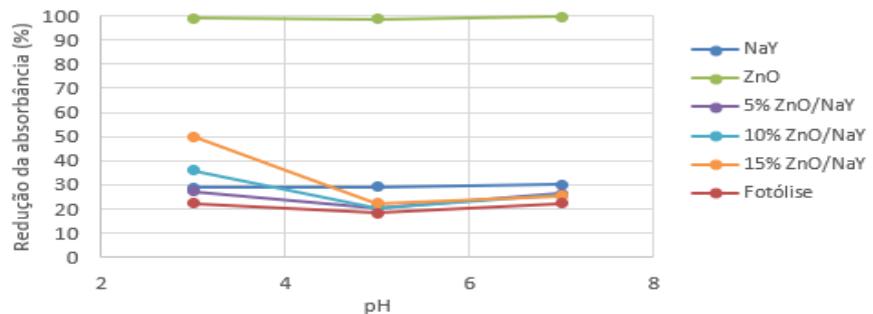


Fonte: Autor (2018)

ATIVIDADE FOTOCATALTICA

A Figura 2 apresenta a atividade de cada catalisador em um grfico da reduo da absorbncia (%), em 625 nm, aps reao em funo do pH utilizado. Nota-se que o processo de fotlise promoveu a menor reduo em todas as anlises, devido a no utilizao de catalisador, confirmando a necessidade do mesmo.

Figura 2 - Reduo da absorbncia em funo do pH

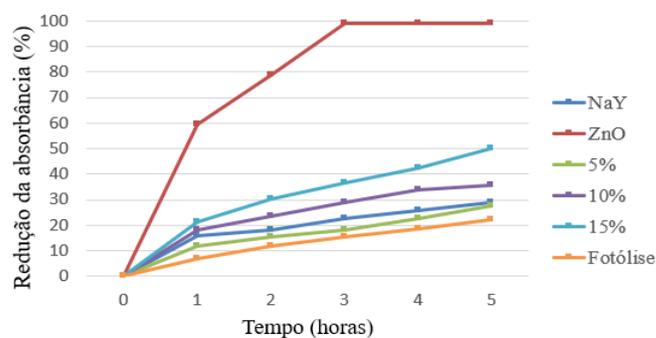


Fonte: Autor (2018)

Os catalisadores ZnO/NaY apresentaram-se mais eficazes com a acidificao da soluo, tendo melhor atividade em pH 3,0, no qual o catalisador 15% ZnO/NaY obteve reduo da absorbncia duas vezes maior que em pH natural (7,0). A eficincia do catalisador NaY foi pouco influenciada pelo pH, enquanto o ZnO foi o nico a apresentar reduo de sua atividade em meio mais cido, por m foi capaz de degradar totalmente o poluente em todos os valores de pH analisados.

Conforme Figura 3, aps a terceira hora de reao com o catalisador ZnO em pH 3,0, a soluo j no apresentava absorbncia em 625 nm. O catalisador NaY mostrou-se pouco eficaz para a degradao do corante, reduzindo 29% da absorbncia ao final da reao. Entretanto, o catalisador 15% ZnO/NaY obteve reduo da absorbncia inferior apenas ao ZnO, atingindo 50%, superando os catalisadores 10% ZnO/NaY e 5% ZnO/NaY, demonstrando que a maior porcentagem de ZnO impregnado na zeolita proporciona aumento na atividade fotocataltica do catalisador.

Figura 3 – Reduo da absorbncia em funo do tempo em pH ótimo.



Fonte: Autor (2018)

O Quadro 1 apresenta os valores encontrados para a constante de velocidade da reao para os catalisadores e o tempo de meia vida do poluente.



A reação com ZnO apresentou a maior constante de velocidade e o menor tempo de meia vida do poluente. A segunda maior constante de velocidade foi obtida pelo catalisador 15% ZnO/NaY.

Quadro 1 – Constante de velocidade (k_{ap}) e tempo de meia vida do poluente em pH 3,0

Catalisador	Kap	Tempo de meia vida (min)	R ²
NaY	0,0011	614,73	0,9068
ZnO	0,0158	43,99	0,9915
5% ZnO/NaY	0,0011	648,87	0,9435
10% ZnO/NaY	0,0015	468,78	0,9214
15% ZnO/NaY	0,0023	300	0,9873
Fotólise	0,0008	825,59	0,9891

Fonte: Autor (2018)

Os valores de k_{ap} das reações e o tempo de meia vida do poluente demonstram que a eficiência cinética do catalisador ZnO foi superior à dos outros catalisadores, atingindo 50% de degradação do corante em 43,99 minutos. O catalisador 15% ZnO/NaY apresentou a segunda maior eficiência cinética, superando o restante dos catalisadores, porém, atingiu 50% de degradação do corante ao final das 5 horas, demonstrando eficácia inferior ao catalisador ZnO.

CONCLUSÃO

O catalisador ZnO mostrou-se mais eficiente dentre os catalisadores, enquanto a zeólita apresentou baixa capacidade de degradação do corante. Tratando-se dos catalisadores ZnO/NaY, a impregnação de maiores quantidades de ZnO garantiu maior atividade fotocatalítica, porém não superou o ZnO puro, demonstrando que a utilização da zeólita NaY como suporte para imobilização não aumentou a eficiência do ZnO. Entretanto, a impregnação de ZnO mostra-se uma alternativa para melhorar a capacidade de fotodegradação da zeólita. A acidificação do meio reacional proporcionou aumento da atividade, devido a superfície dos catalisadores encontrar-se carregada positivamente, favorecendo a atração química das moléculas do corante que possuem caráter aniônico, favorecendo a atividade fotocatalítica dos catalisadores.

REFERÊNCIAS

- ANASTASI, A.; SPINA, F.; ROMAGNOLO, A.; et al. Integrated fungal biomass and activated sludge treatment for textile wastewaters bioremediation. *Bioresource Technology*, v. 123, p. 106–111, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.026>>. Acesso em: 18 mai. 2018.
- BILAL, M.; RASHEED, T.; IQBAL, H. M. N.; et al. Photocatalytic degradation, toxicological assessment and degradation pathway of C.I. Reactive Blue 19 dye. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 129, p. 384–390, 2018. Institution of Chemical Engineers. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemd.2017.11.040>>. Acesso em: 10 ago. 2018.
- BRITES-NÓBREGA, F. F.; LACERDA, I. A.; SANTOS, S. V.; et al. Synthesis and characterization of new NaX zeolite-supported Nb, Zn, and Fe photocatalysts activated by visible radiation for application in wastewater treatment. *Catalysis Today*, v. 240, n. PA, p. 168–175, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.036>>. Acesso em: 20 mai. 2018.



BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3531–3555, 2018. Elsevier. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>>. Acesso em: 25 mai. 2018.

DONG, H.; ZENG, G.; TANG, L.; et al. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. **Water Research**, v. 79, p. 128–146, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>>. Acesso em: 18 jul. 2018.

PADILHA, R. S.; FERRARI-LIMA, A. M.; SEIXAS, F. L.; et al. Evaluation of ZnO Catalyst Supported on Zeolite NaA in the Photocatalytic Degradation of Vinsasse Pretreated by Coagulation / Flocculation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 823–828, 2013.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>>. Acesso em: 12 jun. 2018

SACCO, O.; VAIANO, V.; MATARANGOLO, M. ZnO supported on zeolite pellets as efficient catalytic system for the removal of caffeine by adsorption and photocatalysis. **Separation and Purification Technology**, v. 193, n. October 2017, p. 303–310, 2018. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.056>>. Acesso em: 18 jul. 2018.

VACCHI, F. I.; VENDEMIATTI, J. A. DE S.; DA SILVA, B. F.; ZANONI, M. V. B.; UMBUZEIRO, G. DE A. Quantifying the contribution of dyes to the mutagenicity of waters under the influence of textile activities. **Science of the Total Environment**, v. 601–602, p. 230–236, 2017. Elsevier B.V. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.103>>. Acesso em: 18 jul. 2018.

VAIANO, V.; IERVOLINO, G. Facile method to immobilize ZnO particles on glass spheres for the photocatalytic treatment of tannery wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 518, p. 192–199, 2018. Elsevier Inc. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.033>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e Fundação Araucária por fornecer recursos financeiros para esta pesquisa.