

ZnO e Nb₂O₅ misturados com subproduto mineral na descoloração de solução sintética contendo corante

ZnO and Nb₂O₅ mixed with mineral by-product in the discoloration of synthetic solution containing dye

RESUMO

Othavio Henrique Lupepsa Nogueira

othavionogueira@alunos.utfpr.edu

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Giane Gonçalves Lenzi

gianeg@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Lariana Negrão Beraldo de Almeida

beraldolariana@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil

Processos industriais que utilizam corantes em qualquer etapa de sua produção podem gerar frequentemente efluentes com coloração, os quais antes de serem devolvidos ao meio ambiente devem receber algum tipo de tratamento para que esta cor seja removida. Dentre os métodos que retiram a coloração de soluções aquosas têm-se a fotocatalise heterogênea, a adsorção e a fotólise. Essas reações degradam o poluente e englobam dois fatores principais que são a radiação e o catalisador. Neste contexto, avaliou-se a aplicação de um subproduto mineral, na descoloração de efluente industrial contendo corante, comparando-o com ZnO e Nb₂O₅. Foram realizados testes de fotólise, adsorção e fotocatalise heterogênea. Verificou-se que a fotólise não foi suficiente para descolorir o efluente. A adsorção foi promissora apenas com o catalisador 80%SM-20%Nb₂O₅. O método fotocatalítico descoloriu a solução que continha corante quase 100% em 180 minutos reacionais, tornando tal processo atrativo no tratamento de efluentes industriais que contenham corante Basazol Yellow 46 L.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatalise. Efluente. Catalisador.

ABSTRACT

Industrial processes that use dyes at any stage of their production can often generate effluents with color, which before being returned to the environment must receive some type of treatment for this color to be removed. Among the methods that remove the coloring from aqueous solutions are heterogeneous photocatalysis, adsorption and photolysis. These reactions degrade the pollutant and encompass two main factors which are the radiation and the catalyst. In this context, the application of a mineral by-product was evaluated in the decolorization of industrial effluent containing dye, comparing it with ZnO and Nb₂O₅. Tests of photolysis, adsorption and heterogeneous photocatalysis were performed. It was found that the photolysis was not enough to discolor the effluent. The adsorption was promising only with the catalyst 80% SM-20% Nb₂O₅. The photocatalytic method discolored the solution containing almost 100% dye in 180 reaction minutes, making this process attractive in the treatment of industrial effluents containing Basazol Yellow 46 L.

KEYWORDS: Photocatalysis, Effluent, Catalyst.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



INTRODUÇÃO

A grande taxa de poluentes químicos provenientes de diversas atividades tem aumentado ao decorrer dos anos, o que tem causado preocupações para pesquisadores da área, analisando-se os impactos ambientais que podem ser provocados (CERVANTES *et al.*, 2009).

Nesse contexto, pode-se citar a fotocatalise heterogênea como um dos meios para o tratamento de efluentes, sendo ela classificada como um processo oxidativo avançado. Para que aconteça uma reação de fotocatalise heterogênea um fotocatalisador precisar receber energia superior ou igual à sua energia de *band gap* para que ocorra a excitação eletrônica, em seguida surgirá uma lacuna positiva na banda de valência que, por sua vez, por meio de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, formará radicais hidroxila, os quais podem reagir com o poluente orgânico oxidando-o (ALMEIDA, 2017).

Já a adsorção é uma operação de transferência de massa e estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície diversas substâncias, possibilitando assim a separação de componentes (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A decomposição química ou dissociação molecular provocada por absorção de fótons é chamada de fotólise. Ocorre direta ou indiretamente. Diretamente, ocorrerá se os fótons emitidos com a radiação incidente forem absorvidos por uma molécula promovendo a segmentação das ligações químicas entre átomos. Na forma indireta, moléculas do meio são excitadas por meio da radiação incidente e, após a quebra, um elétron permanece em cada fragmento com a formação de radicais que podem agir para a degradação do poluente (LOPES, 2014).

A escolha do catalisador afetará diretamente as reações de fotocatalise heterogênea e adsorção. Os fotocatalisadores devem ter alto potencial catalítico, apresentar forte poder de oxidação e possuírem capacidade de recombinação entre elétron e lacuna. Outro fator a ser analisado é o custo desse material, pois se for utilizado em larga escala, precisará ser rentável para a indústria que venha a utilizá-lo no processo. Em fotocatalise heterogênea, os óxidos podem apresentar um alto potencial fotocatalítico, tanto utilizado puro quanto adicionado em pequenas quantidades a outros materiais fotocatalisadores (TREVISANI, 2013). Diversos materiais vêm sendo utilizados como catalisadores alternativos, como é o caso da cinza produzida pela queima da casca de arroz, que apresenta em sua constituição alto teor de sílica. Segundo Andrade (2006) essa cinza apresenta a sílica como constituinte majoritário, com mais de 92% de sua composição, e pode ser um suporte para o catalisador TiO_2 em processos de degradação de poluentes orgânicos.

Utilizar-se de resíduos como catalisadores pode ser uma alternativa ambiental e economicamente viável. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar a utilização de um subproduto mineral puro e misturado com ZnO e Nb_2O_5 como fotocatalisador na descoloração de solução sintética contendo corante Basazol Yellow 46L, tendo como base os dois últimos como referencial teórico, haja vista que são já vem sendo utilizados para descolorir soluções ou degradar poluentes em reações de fotocatalise heterogênea.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes experimentais foram realizados utilizando solução sintética de corante Basazol Yellow 46 L a uma concentração de 10 µL/L. Os catalisadores estudados foram o óxido de zinco (ZnO) fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA, pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) e o subproduto mineral (SM) que é composto por uma mistura de óxidos sendo a sílica seu principal constituinte, com mais de 70% da composição, fornecido por uma pedreira localizada na região dos Campos Gerais –Paraná.

Todos os materiais foram estudados separadamente e combinados em uma proporção de 20, 50 e 80% preparados pelo método de impregnação via úmida com excesso de solventes como descritos na Tabela 1. As condições de concentração de catalisador foram previamente definidas em 6 g/L de catalisador.

Tabela 1. Catalisadores utilizados nas reações

CATALISADOR	SM(%)	Nb ₂ O ₅ (%)	ZnO(%)
100%Nb ₂ O ₅	0	100	0
20%SM 80%Nb ₂ O ₅	20	80	0
50%SM 50%Nb ₂ O ₅	50	50	0
80%SM 20%Nb ₂ O ₅	80	20	0
100%SM	100	0	0
100%ZnO	0	0	100
20%SM 80%ZnO	20	0	80
50%SM 50%ZnO	50	0	50
80%SM 20%ZnO	80	0	20
33,3%SM 33,3%Nb ₂ O ₅ 33,3%ZnO	33,33	33,33	33,33

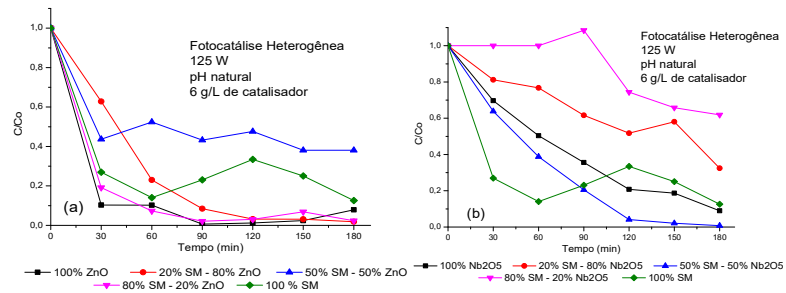
Fonte: Autoria Própria (2020).

Os experimentos de fotocatalise heterogênea foram conduzidos em um béquer de vidro de 600 mL de volume nominal, com 500 mL de solução sintética preparada nas condições já descritas anteriormente e com uma concentração de 6 g L⁻¹ do catalisador. As reações foram realizadas com reator do tipo aberto, onde foi incidida radiação luminosa de vapor de mercúrio com potência estimada em 125W, contando ainda com uma camisa de resfriamento e fluxo de oxigênio em sistema de borbulhamento na vazão volumétrica de 0,5 L min⁻¹. Em tempos determinados, amostras foram coletadas e centrifugadas por 10 min a 4000 rpm. A concentração residual de corante foi analisada em espectrofotômetro, UV-VIS (femto 800XI), com varreduras realizadas de 200 a 600 nm. Os testes de adsorção e fotólise foram conduzidos seguindo a mesma metodologia que os de fotocatalise. Contudo sem a presença de radiação, camisa de resfriamento e fluxo de oxigênio na adsorção; tampouco catalisador e fluxo de oxigênio para as reações de fotólise.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

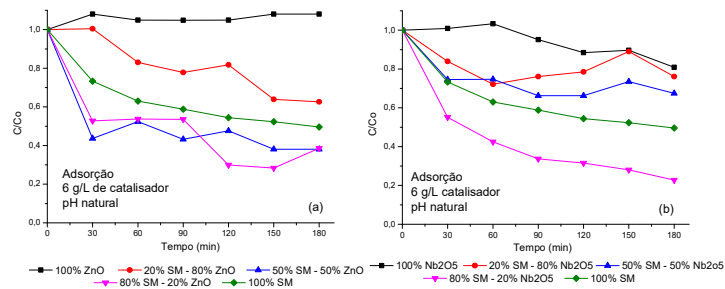
Os resultados dos testes de fotocatalise heterogênea, adsorção e fotólise estão nas figuras 1, 2 e 3, respectivamente.

Figura 1. Testes de fotocatalise heterogênea com catalisadores de SM com (a) ZnO e (b) Nb₂O₅.



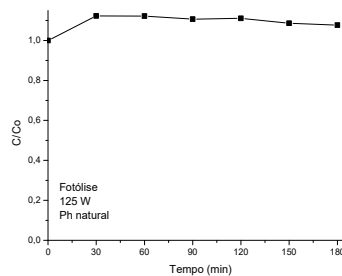
Fonte: Autoria Própria (2020).

Figura 2. Testes de adsorção com catalisadores de SM com (a) ZnO e (b) Nb₂O₅.



Fonte: Autoria Própria (2020).

Figura 3. Teste de fotólise com radiação da lâmpada 125 W.



Fonte: Autoria Própria (2020).

Em análise a Figura 1, nota-se que o SM puro apresentou bons resultados e uma excelente descoloração do corante nos primeiros 60 minutos da reação. Porém, decorridos os primeiros 60 minutos, há aumento da concentração de poluente. Provavelmente há a formação de subprodutos que podem apresentar comprimento de onda próximos ao do corante amarelo, o que torna difícil a quantificação da concentração residual presente.

Em relação ao SM misturados ZnO, Figura 3 (a), verifica-se que o ZnO foi o que apresentou cinética mais rápida de descoloração da solução sintética, seguido do catalisador com 80%SM-20%ZnO. Já a respeito do SM misturado com Nb₂O₅, Figura 1 (b) observa-se que uma maior estabilidade e maior descoloração

ao final dos 180 minutos de reação obteve-se com o catalisador 50%SM-50%Nb₂O₅ seguido pelo Nb₂O₅ puro. Nesse contexto, percebe-se que há uma variação na atuação do SM quando misturado com ZnO e quando misturado com Nb₂O₅. Contudo, de modo geral, os catalisadores mostraram-se eficientes na descoloração da solução sintética. Além disso, o fato de misturar componentes traz uma economia para a reação, uma vez que o SM apresenta valor consideravelmente mais baixo que os demais catalisadores aqui estudados, e pensando em aplicação em grande escala isso torna o processo mais viável.

Outros estudos que utilizaram a fotocatalise heterogênea para degradação de um poluente, tiveram resultados satisfatórios empregando o ZnO como fotocatalisador, como exemplo tem-se a degradação de triclosan via fotocatalise heterogênea, em que a remoção foi quase total, tendo sua C/C₀ aproximada de zero decorridos 90 minutos da reação (KOSERA, 2017). De maneira semelhante, o Nb₂O₅ apresentou alto poder para degradar poluentes. Em testes realizados com o corante índigo carmim, quase 100% do mesmo foi degradado com a utilização de Nb₂O₅. Acrescido a isso, o Nb₂O₅ teve rápido poder de degradação se associado ao corante ponceau-S como poluente (TREVISANI, 2013).

Quanto aos testes de adsorção apresentados na Figura 2 verifica-se que, de modo geral, apresentaram uma menor eficiência na descoloração do que os observados por meio das fotoreações.

Em relação ao SM puro, mesmo sendo um bom material adsorvente, descolorindo a solução em aproximadamente 50%, não teve a mesma eficácia que no teste utilizando o método de fotocatalítico. Quanto ao Nb₂O₅ puro foi um melhor adsorvente do que o ZnO, entretanto não apresentou resultados satisfatórios se comparado a seu teste na reacional de fotocatalise heterogênea. Com relação as misturas contendo Nb₂O₅, Figura 2 (b), evidencia-se o material com a mistura de 80%SM-20%Nb₂O₅, que de todos os catalisadores testados, incluindo os de óxido de zinco (e o puro), foi o material que melhor adsorveu o poluente, sendo considerado um bom adsorvente para retenção do corante Basazol Yellow 46 L. Além disso, apresentou melhor desempenho na adsorção do que na fotocatalise heterogênea.

O teste de fotólise observado na Figura 3, manteve a concentração do poluente quase inalterada, não degradando o poluente apenas com a incidência da radiação, sendo assim, não é um método indicado para o tratamento de efluentes contendo corante Basazol Yellow 46 L.

CONCLUSÃO

Entre os três tipos de reações testadas, de modo geral, a fotocatalise heterogênea foi a que apresentou melhor descoloração do poluente Basazol Yellow 46 L, seguida da adsorção que seria promissora se utilizasse o material composto por 80%SM-20%Nb₂O₅ como adsorvente, nas condições estudadas. A fotólise não é uma reação indicada para degradação do poluente Basazol Yellow 46 L, sendo uma opção possivelmente descartada para o tratamento de efluentes contendo o poluente em questão, por mostrar-se insuficiente para descolorir a solução contendo o corante. Utilizar-se de materiais alternativos e relativamente com baixo custo para o tratamento de efluentes torna o processo muito

vantajoso em questões financeiras. Mesmo que misturados com outros catalisadores, ainda gera economia na realização da reação. Os testes fotocatalíticos aqui aplicados à descoloração de solução sintética contendo corante, mesmo que tenham sido testes iniciais, já apresentam resultados satisfatórios de descoloração da solução, evidenciando uma possível aplicação com efluentes industriais contendo corante.

AGRADECIMENTOS

Sinceros agradecimentos à Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Ponta Grossa pelas análises laboratoriais, e a CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Lariana Negrão Beraldo de. **Síntese e avaliação de catalisadores aplicados à degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea**. Dissertação de Mestrado Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2017. 103 p. Departamento de Engenharia Química.

ANDRADE, Maria Lúcia Pellegrini. **Fotocatalise Heterogênea com TiO₂ suportado sobre casca de arroz**. 2006. 36 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

CERVANTES, Thiago N. M. *et al.* ESTUDO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOBRE Ti/TiO₂ NA DESCOLORAÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS: princípio da fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, Londrina, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 28 out. 2009. Mensal. Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina.

KOSERA, Vitor Sena. **Estudo da degradação de triclosan via fotocatalise heterogênea utilizando semicondutor livre e imobilizado**. 2017. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Aplicada, Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2017.

LOPES, Bruna Coelho. **Efeitos da fotólise e fotocatalise heterogênea sobre a dinâmica de fármacos presentes em esgoto sanitário tratado biologicamente: aplicação da radiação ultravioleta como pós-tratamento de esgotos domésticos**. 2014. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Saneamento, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2014.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: UFC, 2014. 256 p. Copyright © 2014.

TREVISANI, Lisianne Fernandes. **Estudo da síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de Nb₂O₅**. 2013. 64 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química Tecnológica e Licenciatura em Química, Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.