

Fotodegradação de corante textil azul RB 250 e produção Fotocatalítica de H₂ utilizando TiO₂ Nano suportado em Zeolita ZSM-5**RB 250 blue dye photodegradation and H₂ Photocatalytic production using TiO₂ Nano supported on Zeolite ZSM-5**

DOI:10.34117/bjdv6n9-236

Recebimento dos originais: 08/08/2020

Aceitação para publicação: 11/09/2020

Gimerson Weigert Subtil

Mestre em Engenharia Química

Universidade Estadual de Maringá (UEM)

Endereço: Avenida Pioneiro Alcício Arantes Campolina, Vila Esperança, N° 1158, apartamento 04,
87020-750, Maringá-PR

E-mail: Weigert_subtil@hotmail.com

Jean César Marinozi Vicentini

Doutor em Engenharia Química

Universidade Estadual de Maringá (UEM)

Endereço: Rua Cristóvão Colombo, 39, Floraí PR 87185-000

E-mail: jcmarinozi@gmail.com

Patrícia Hissae Yassue Cordeiro

Doutora em Eng Química

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Endereço: Av. dos Pioneiros, 3131, Jardim Morumbi, 86036-370, Londrina-PR

E-mail: pcordeiro@utfpr.edu.br

Mara Heloisa Neves Olsen Scaliente

Doutora em Engenharia Química

Universidade Estadual de Maringá (UEM)

Departamento de Engenharia Química - Av. Colombo 5790 Bloco D90 - SI 114, 87020-900

Maringá - PR

E-mail: mhnoscaliente2@uem.br

RESUMO

Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma alternativa promissora para o tratamento de efluente têxteis, principalmente se combinado a produção fotocatalítica de hidrogênio. O objetivo deste trabalho foi a aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento do efluente têxtil sintético e posterior produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando radiação artificial UV, utilizando como catalisador TiO₂ nano particulado, suportados na zeólita ZSM-5 com 5 e 10% de fase ativa. Os catalisadores suportados foram caracterizados para identificação das propriedades texturais, estruturais e morfológicas, esses foram utilizados na degradação fotocatalítica do corante azul reativo RB250 no reator em batelada com reciclo e para produção de hidrogênio no reator em batelada. Os fotocatalisadores que apresentaram apresentaram descoloração do corante em 100% nos primeiros minutos de reação. A mineralização do efluente foi avaliada e como todos os catalisadores foi obtido mineralização superior a 80%. Na produção de H₂ o catalisador puro

comercial se mostrou ser mais eficiente que os catalisadores suportados na zeólita, obtendo uma produção de $11.05 \mu\text{mol H}_2.\text{gcat}^{-1}$ sendo 50% mais eficiente que os catalisadores com 5 e 10% de fase ativa, os quais apresentaram um perfil de produção bastante próximos.

Palavras-chave: Fotocatálise, corante, hidrogênio, dióxido de titânio, ZSM-5.

ABSTRACT

Advanced oxidative processes (POAs) are a promising alternative for the treatment of textile effluents, especially if combined with photocatalytic production of hydrogen. The objective of this work was the application of heterogeneous photocatalysis in the treatment of the synthetic textile effluent and subsequent photocatalytic production of hydrogen using UV artificial radiation, using TiO_2 nano particulate catalyst, supported on ZSM-5 zeolite with 5 and 10% active phase. The supported catalysts were characterized for texture, structural and morphological properties, which were used in the photocatalytic degradation of the reactive blue dye RB250 in the batch reactor with recycle and for the production of hydrogen in the batch reactor. The photocatalysts presented showed dye discoloration in 100% in the first minutes of reaction. The mineralization of the effluent was evaluated and, as with all catalysts, a mineralization of more than 80% was obtained. In the production of H_2 the commercial pure catalyst proved to be more efficient than the catalysts supported in the zeolite, obtaining a production of $11.05 \mu\text{mol H}_2.\text{gcat}^{-1}$ being 50% more efficient than the catalysts with 5 and 10% of active phase, which presented a very close production profile.

Keywords: Photocatalysis, dye, hydrogen, titanium dioxide, ZSM-5.

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação ambiental tem levado a um maior controle de emissão de efluentes industriais têxteis, uma vez que algumas classes de corantes são tóxicas, carcinogênicas e recalcitrantes à degradação biológica [1,2], assim como a busca por fontes de energias renováveis oriundas de fontes que não sejam fósseis, visto que a maior parte de hidrogênio produzido no mundo provém de fontes não renováveis [3].

Neste cenário a fotocatálise heterogênea com fotocatalisador de titânio é uma tecnologia em rápida expansão tanto para o tratamento de efluentes como para geração de hidrogênio, pois é ambientalmente amigável, podendo utilizar como fonte de energia a luz solar [4]. Embora seja promissor, o tratamento de efluente e produção de hidrogênio por fotocatálise ainda requer desenvolvimento, seja pela síntese de novos catalisadores mais ativos, e tantos outros fatores envolvidos no processo [5].

O dióxido de titânio é um dos fotocatalisadores promissores mais difundidos que apresentam alta eficiência na remoção de vários poluentes orgânicos perigosos, assim como na produção fotocatalítica de hidrogênio [6,7], pois é inerte, barato, não tóxico, biologicamente inerte, além da resistência térmica [8,9]. Deve-se enfatizar que a energia de band gap desses catalisadores (3.2 eV para anatase e 3.0 para a fase rutila), pode variar conforme a metodologia de preparo. A

desvantagem desse catalisador é a alta taxa de recombinação dos pares de elétron lacunas fotogeradas que restringem a fotoreatividade à região UV, o que limita a industrialização deste fotocatalisador, além da dificuldade de recuperação após o processo. Uma tendência bem-sucedida na prevenção dessas limitações mencionadas foi obtida pela dopagem de titânio com metais de transição ou corantes orgânicos que podem estender as características de absorção para a região visível [10, 11], além da imobilização em suportes adequados que podem inibir a recombinação das cargas e garantir uma recuperação efetiva destes catalisadores [12]. Os suportes devem ser transparentes a radiação UV, não afetar a reatividade do catalisador, oferecer área superficial elevada, ser quimicamente inerte [13] e ter propriedade de adsorção [14]. Neste contexto as zeólitas como a ZSM-5 podem conferir aos catalisadores melhora em suas propriedades.

As zeólitas possuem alta capacidade de adsorção e área superficial, podem ser tanto hidrofóbicas como hidrofílicas, sítios ativos ácidos que podem ser controlados dependendo da aplicação, tamanho dos poros compatíveis com a maioria das matérias primas, seletividade de forma e seletividade de reagentes como de produtos e estado de transição.

Este trabalho teve como objetivo a síntese de um catalisador multifuncional que possam atuar para a descoloração do corante azul reativo RB 250, assim como a produção de hidrogênio via fotocatalise.

2 EXPERIMENTAL

2.1. IMPREGNAÇÃO

Catalisadores com 5 e 10% em massa de TiO_2 foram preparados por impregnação úmida de acordo com procedimento adaptado proposto por Park *et al.* (2003). 9 g de suporte (previamente seco em estufa por 24 horas) foram pesados e colocados em balão volumétrico com 70 ml de álcool isopropílico e deixado sobre agitação magnética por 30 min. Após a completa homogeneização da solução a mesma foi levada para o louve bag sob atmosfera inerte de N_2 . Em seguida transferiu-se 3,8 mL de isopropóxido de titânio, na sequência foi mantida em refluxo por 1 hora em banho de areia previamente aquecido a 100°C e em seguida foi retirado o condensador e a solução ficou sob agitação até a evaporação do solvente. Quando a solução atingiu um aspecto pastoso, a mesma foi levada para completa secagem em estufa a 100°C por 12 horas. Esse material foi peletizado aplicando uma pressão de $1,5 \text{ tonf/cm}^2$ em peletizador e na sequência calcinada a 500°C por 5 horas. Realizou-se o ajuste granulométrico utilizando peneiras na faixa de 80 mm a 100 mm e posteriormente foram calcinados a 500°C .

2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores obtidos nesse trabalho foram caracterizados por Espectrometria de Absorção atômica; Isotermas de Adsorção de N₂; Difração de Raio-X (DRX); FTIR; DTP-NH₃; Espectroscopia de Absorção Fotoacústica e Ponto de Carga Nula (pHZPC).

2.3. UNIDADES REACIONAIS

Para os ensaios de descoloração do corante RB 250, foi utilizado um reator em batelada com taxa de reciclo, que consistiu de um becker de 700 mL adaptado com entrada na base e saída na parte superior, resfriado por banho termostático, taxa de reciclo ajustada com auxílio de bomba centrífuga, solução de corante a 10 ppm e catalisador 1 gL⁻¹. Em cada teste foi deixado a solução por uma hora sobre agitação no escuro para determinação da adsorção e posteriormente reação de fotodegradação por 5 horas, retirando alíquotas em intervalos regulares, essas foram filtradas em membrana Milipore de 0,22 µm e analisadas por espectrofotometria de UV-vis e a concentração de corante na solução foi medida em 617 nm de comprimento de onda.

Para a avaliação fotocatalítica foram realizadas reações de produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água utilizando um reator cilíndrico de aço inoxidável, com volume interno de 1 L e lâmpada UV de 7 W. O meio reacional, colocado no reator, foi: água, etanol (10% como reagente de sacrifício) e 900 mg catalisador. Antes da iluminação, gás argônio foi borbulhado através da suspensão por um tempo de 20 min a 10 mL.min⁻¹ para retirar o oxigênio presente no meio. Para o acompanhamento da reação foram retiradas amostras gasosas em intervalos de tempo pré-determinados e analisadas utilizando um cromatógrafo Varian 3300 equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna Carboxen 1004.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para discussão dos resultados os catalisadores impregnados com dióxido de titânio foram codificados como visto na Tabela 1.

Tabela 1. Referência dos catalisadores.

Catalisadores	Referência
ZSM-5	Z
10% TiO ₂ /ZSM-5	Z10
5% TiO ₂ /ZSM-5	Z5

A quantidade real dos óxidos impregnados em cada suporte foi determinada por absorção atômica. A Tabela 2 apresenta a fração mássica do dióxido de titânio nos diferentes catalisadores, observa-se que os catalisadores apresentaram valores efetivos próximos ao valor teórico esperado.

Na análise BET dos óxidos impregnados na zeólita ZSM-5 foi possível observar uma redução da área total BET para todos os catalisadores com o aumento da fase ativa suportada, condizendo com os difratogramas obtidos por DRX (Figura 2).

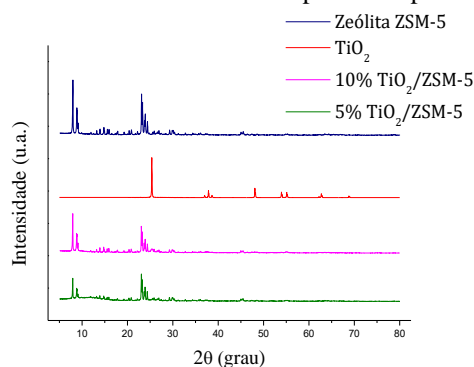
Em todas as amostras houve redução da energia de band gap como pode ser analisado na Tabela 2, que se deve ao efeito plasma, onde as partículas dos semicondutores penetram no interior dos microporos, acarretando na redução da energia de band gap [15]. A energia de band gap dos semicondutores podem ser afetadas pelo tamanho das partículas e as amostras apresentaram o início da absorção limite, ocasionando pouca variação das E_g com aumento da fase ativa nas amostras [16] como pôde ser analisado.

Ref	S BET ^a (m ² .g ⁻¹)	S micr ^b (m ² .g ⁻¹)	Band gap	Teor metálico
Z	342,70	217,10	3,63	-
Z10	270,62	191,01	3,13	10,8%
Z5	342,15	198,42	3,12	5,2 %

^a área BET, ^b área de microporo.

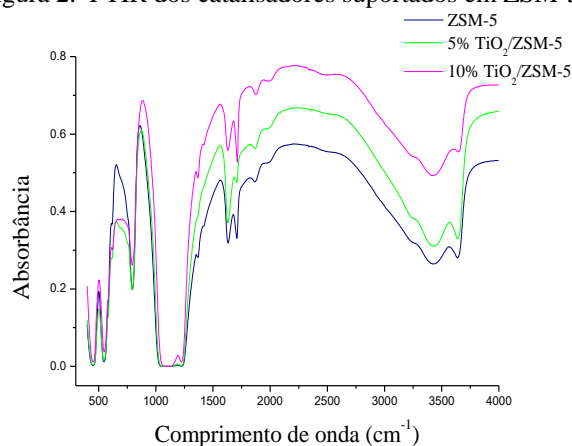
A incorporação do óxido na zeólita ZSM-5 (Figura 1), ocasionou uma pequena diminuição da intensidade dos picos característicos da estrutura zeolítica. Para os suportes catalíticos impregnados com TiO₂ na região de 25° referente ao plano cristalino (1 0 1) do óxido metálico referente a fase anatase [17] foi possível perceber um pequeno alargamento no difratograma da estrutura da zeólita ZSM-5 impregnada tanto com 5 e 10% de fase ativa nesta mesma região, o que pode ser um indicio da impregnação do óxido metálico no suporte.

Figura 1. DRX dos catalisadores puros e suportados.



Na Figura 2 foi analisada a cristalinidade das amostras por espectroscopia no infravermelho (FTIR) para os catalisadores suportados na zeólita ZSM-5. A Banda a 3424cm^{-1} é atribuída ao estiramento -OH [18]. As duas bandas principais do grupo hidroxila aparecem em torno de 3639cm^{-1} que são os grupos hidroxila estruturais que liga os átomos Si- Al e 3740cm^{-1} que são dos grupos hidroxila terminais [19], pertencentes a grupos silanois (Si-OH) especificamente em 3735cm^{-1} , assim como os grupos alumina (Al-OH) em 3743cm^{-1} [20]. Nenhuma banda entre $950\text{-}960\text{cm}^{-1}$ é observada, estas são atribuídas ao estiramento vibracional da banda Ti-O-Si, o que sugere a não incorporação do dióxido de titânio na rede cristalina da zeólita, dessa forma TiO_2 tenha dispersado na superfície ou encapsulado parcialmente nas cavidades da zeólita [21, 22], de fato não há interação química significativa entre TiO_2 e ZSM-5, assim como observado no DRX (Figura 1).

Figura 2. FTIR dos catalisadores suportados em ZSM-5.



As zeólitas de forma geral sofreram influência na acidez após serem suportadas com os óxidos e apresentaram modificações no perfil de dessorção em diferentes quantidades de teor de fase ativa. A zeólita ZSM-5 pura apresentou dois tipos de sítios, um sitio fraco com máximo em torno de 252°C e sitio forte com máximo em 440°C , após o processo de impregnação com TiO_2 houve um deslocamento dos sítios ácidos mais fortes para temperaturas mais baixas. A redução na acidez pode ser explicada pela a ocupação dos sítios ácidos pela fase ativa que ficou bem distribuída na superfície da zeólita, corroborando os resultados obtidos no DRX.

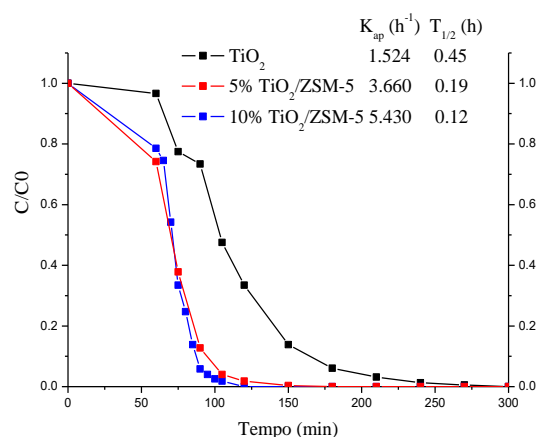
Na Figuras 4 estão apresentados os testes fotocatalíticos referentes ao TiO_2 impregnado na zeólita ZSM-5. O aumento na atividade fotocatalítica desses catalisadores em comparação ao óxido puro, pode ser devido ao efeito sinérgico entre o oxido e a zeólita, onde essa heterojunção leva a uma maior atividade, esse aumento de atividade se deve principalmente a redução das recombinações dos pares elétron-lacuna, o que resulta numa completa separação de cargas [22].

Tabela 3. TPD de amônia nas zeólitas puras e suportadas

Ref	Acidez total (mmol NH ₃ /g)	Temperatura dos principais picos (°C)	
		Primeiro	Segundo
Z	1,001	252	440
Z10	0,383	236	383
Z5	0,719	212	350

Como pode ser observado na Tabela 5 os catalisadores com 5 e 10% TiO₂ de fase ativa sobre a zeólita ZSM-5 apresentaram 100% de descoloração nos primeiros minutos de reação com 7,2 e 10,8 mim para os catalisadores 5Z e 10Z, respectivamente. Assim como discutido por Brittes *et al.* (2013) a diferença percentual de fase ativa suportada não teve grande influência na eficiência, a excelente atividade fotocatalítica do catalisador Z5 pode estar associado a maior área BET e maior acidez protônica desse catalisador.

Figura 4. Descoloração fotocatalítica do corante azul reativo RB 250 com os catalisadores suportados em ZSM-5



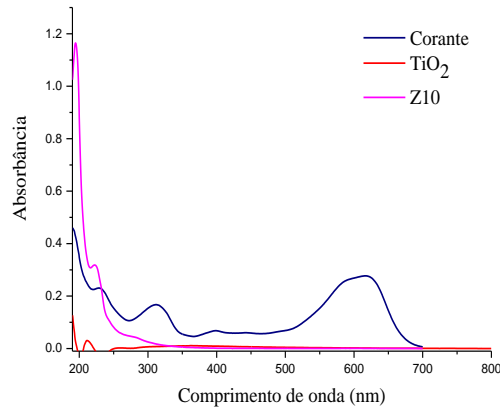
Os resultados referentes à análise do carbono orgânico total (COT) para as amostras tratadas no reator com reciclo são mostrados na Tabela 4. De forma geral pode-se observar que os catalisadores suportados sobre a zeólita ZSM-5 permitiram maior mineralização do corante azul RB250 com concentração de 10 ppm. Assim como os catalisadores 5A e 10A que apresentaram baixa eficiência fotocatalítica, na remoção de composto orgânico, alcançaram mineralização superior a 80%.

Tabela 4. Porcentagem de descoloração e Carbono Orgânico Total (COT) dos catalisadores

Ref.	% Descoloração	COT (%)
Z10	100	98,04
Z5	100	96,08

Para uma melhor avaliação da mineralização do corante após os ensaios fotocatalíticos, as amostras foram analisadas por espectrofotometria UV-vis para os catalisadores com 10% de fase ativa (Figura 5). Pela análise dos gráficos, fica evidente a redução da cor na região do visível ($\lambda > 350$ nm), o pico a 617 nm identificado como grupo cromóforo responsável pela cor característica do corante praticamente desapareceu.

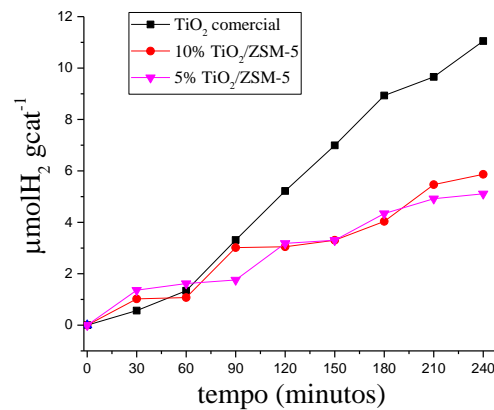
Figura 5. Espectro UV/VIS do corante puro e das amostras após tratamento com catalisadores suportados por TiO_2 .



A diminuição dos picos no comprimento de onda de 617 nm indica a rápida descoloração do corante reativo com grupo azo, essa diminuição é significativa devido à quebra da ligação dupla ($-\text{N}=\text{N}-$) dos corantes contendo grupo azo, com o sítio mais ativo para o ataque oxidativo [24].

Observando a Figura 6 foi possível perceber que os catalisadores não foram promissores na produção de hidrogênio, uma vez que o TiO_2 comercial obteve melhor desempenho (**11.0521 $\mu\text{mol H}_2\cdot\text{gcat}^{-1}$**) quando comparado com o óxido impregnado na zeólita ZSM-5 (5.866 e 5.110 **$\mu\text{mol H}_2\cdot\text{gcat}^{-1}$** para os catalisadores 5Z e 10Z, respectivamente).

Figura 6. Produção fotocatalítica de hidrogênio por tempo de reação.



Uma alternativa para melhorar o desempenho na produção de hidrogênio seria dopar com metais como Ag, Cu, Pt ou Au devido suas eletronegatividade e consequente afinidade do hidrogênio com esses metais [11].

4 CONCLUSÃO

No presente trabalho todos o catalisador proposto foi produzido de forma satisfatória, como foi observado com as caracterizações.

Na difração de Raios x foi possível identificar a estrutura cristalina dos catalisadores puros e suportados. Ao impregnar óxido na zeólita ZSM-5 houve perda de cristalinidade e ocorreu um pequeno alargamento nos picos característicos, atribuído as particulas de TiO₂ na estrutura. Pelas isotermas de adsorção e dessorção de N₂, foi possível analisar que as zeólita é essencialmente microporosa. No FTIR foi possível perceber que não houve substituição de Ti nos sítios tetraédricos Si durante o processo de impregnação.

Estes catalisadores foram utilizados na degradação fotocatalítica do efluente sintético e na produção catalítica do hidrogênio, onde obtiveram uma elevada taxa de descoloração, devido ao efeito sinérgico entre o oxido e a zeólita, onde essa heterojunção levou a uma maior atividade fotocatalítica, apresentando 100% de descoloração nos primeiros minutos de reação e mineralização superior a 95%. Já na produção de hidrogênio os mesmos catalisadores não foram eficientes como na degradação fotocatalitica, sendo o catalisador comercial puro mais eficiente que os demais catalisadores.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de mestrado que auxiliou no desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Liu, Y. Ding, P. Li, K. Diao, X. Tan, F. Lei, Z. Huang. *Chemical Engineering Journal*, 248 (2014) 135-144.
- [2] M. Punzi, A. Anbalagan, A. Börner, M. Svensson, M. Jonstrup, B. Mattiasson, *Chemical Engineering Journal*, 270 (2015) 290-299.
- [3] A. Ortiz, M. Zaragoza, V. Collins-Martínez, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 48.
- [4] S. Onsuratoom; S. Chavadej; T. Sreethawong, *Int. J. Hydrogen. Energy*, 36 (2011) 5246-5261.
- [5] G. Nong; M. Li; Y. Chen; Z. Zhou; S. Wang, *Energy*, 81 (2015) 471-476.
- [6] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He. *Water research*, 79 (2015) 128-146.
- [7] Lin, W. Deng, T. Zhou, S. Ning, J. Long & X. Wang. *Applied Catalysis B: Environmental*. 176 (2015) 36-43.
- [8] A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia & L. Palmisano. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317 (2008) 366-376.
- [9] S. Tabasideh. *Separation and Purification Technology*, 189 (2017) 186-192
- [10] H. Tada, Q. Jin, H. Nishijima, H. Yamamoto, M. Fujishima, S. Okuoka & H. Kobayashi. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(15) (2011) 3501-3505.
- [11] S. Park, J. Hwang, J. S. Chang, J. Kim, D. Kim & H. Chai. U.S. Patent No. 6,566,300. Washington, DC: U.S. (2003), Patent and Trademark Office.
- [12] R. M. Mohamed, A. A. Ismail, I. Othman & I. A Ibrahim. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 238(1) (2005) 151-157.
- [13] A. Hernández-Ramírez & Medina-Ramírez. *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*, Springer, Mexico, 2014.
- [14] J. Puentes-Cárdenas, A. Florido-Cuellar, J. Cardona-Bedoya, P. Bohorquez-Echeverry, C. Campos-Pinilla, V. Gutiérrez-Romero & A. Pedroza-Rodríguez. *Universitas Scientiarum*. 17(1) (2012) 53-63.
- [15] K. Ueno & H. Misawa. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15 (2013) 31-52.
- [16] S. Gomez, C. L. Marchena, L. Pizzio L. & Pierella. *Journal of hazardous materials*, 258 (2013) 19-26.

- [17] C. Li, Z. Sun, Y. Xue, G. Yao & S. Zheng. *Advanced Powder Technology*, 27 (2) (2016) 330-337.
- [18] M. G. Alalm, A. Tawfik S. Ookawara. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2) (2016) 1929-1937.
- [19] S. Bun, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai. *Applied catalysis*, 59(1) (1990) 13-29.
- [20] I. Othman, R. M. Mohamed, I. A. Ibrahim, M. M. Mohamed. *Applied Catalysis A: General*, 299 (2006) 95-102.
- [21] G. Zhang, W. Choi, S. H. Kim, S. B. Hong. *Journal of hazardous materials*, 188(1) (2011) 198-205.
- [22] B. Ohtani. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4) (2010) 157-178.
- [23] F. F. Brites-Nóbrega, A. N. Polo, A. M. Benedetti, M. M. Leão, V. Slusarski-Santana & N. R. Fernandes-Machado. *Journal of hazardous materials*, 263 (2013) 61-66.
- [24] A. R. Khataee, M. N. Pons & O. Zahraa, O. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1) (2009) 451-457.