

DESCOLORAÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE CATALISADORES DE FERRO E COBALTO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

<u>Ana Paula Neiva de Moura</u>⁽¹⁾, Jordana Alves da Cunha Silva⁽²⁾, Cássia Sidney Santana⁽³⁾, Júlia Paula de Oliveira Júlio⁽⁴⁾, Paola Brito de Paula⁽⁵⁾, Marcelo da Silva Batista⁽⁶⁾

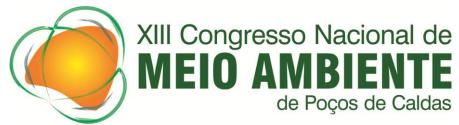
(1) Graduanda em Engenharia Química; Universidade Federal de São João del Rei; Ouro Branco, Minas Gerais; ap.neiva@live.com; (2) Graduanda em Engenharia Química; Universidade Federal de São João del Rei; Ouro Branco, Minas Gerais; jordana_acs@hotmail.com; (3) Mestranda em Engenharia Química; Universidade Federal de São João del Rei; Ouro Branco, Minas Gerais; kciasantana_02@hotmail.com; (4) Graduanda em Engenharia Química; Universidade Federal de São João del Rei; Ouro Branco, Minas Gerais; julinha-paula@hotmail.com; (5) Graduanda em Engenharia Química; Universidade Federal de São João del Rei; Ouro Branco, Minas Gerais; paolakta@hotmail.com; (6) Professor Associado II, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco, Minas Gerais; marcelobatista@ufsj.edu.br.

Eixo temático: Gerenciamento de Recursos Hídricos e Energéticos

RESUMO – Dentre as técnicas de tratamento de águas residuais, os processos oxidativos avançados merecem destaque por sua elevada capacidade de degradação da matéria orgânica. Particularmente, a reação de Fenton heterogênea mostra-se eficaz no tratamento de corantes presentes em efluentes industriais têxteis, os quais não são biodegradáveis. Os objetivos do presente trabalho foram preparar catalisadores mássicos de ferro e cobalto e suportados na alumina e na zeólita Beta; caracterizá-los pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX) e por redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂); avaliar o desempenho catalítico dos materiais preparados na descoloração do corante azul de metileno via reação de Fenton heterogênea, em processo contínuo. Os resultados mostraram que a impregnação dos óxidos nos suportes não alterou as estruturas cristalinas da zeólita Beta e da alumina e a presença dos óxidos de ferro e cobalto puderam ser confirmados por DRX. Os picos de consumo de hidrogênio nos perfis de RTP-H₂ foram associados à redução dos óxidos de ferro e cobalto, sendo que os íons Fe³⁺ e Co³⁺ foram reduzidos a seus respectivos íons metálicos. O catalisador Fe₂O₃/HBeta apresentou os melhores resultados nos ensaios catalíticos, atingindo 80% de descoloração. No entanto, os catalisadores apresentaram desativação associada à dificuldade para realização do ciclo redox e, consequente, formação de radicais hidroxilas.

Palavras-chave: Reação Fenton. Catalisadores. Descoloração. Azul de metileno.

ABSTRACT – Among the effluent treatment techniques, the advanced oxidation processes deserve attention due to high capacity to degradation of organic pollutants. Particularly, the heterogeneous Fenton reaction is effective in dyes treatment contained within industrial effluents, which are not biodegradable. The objectives of this work were prepare catalysts of iron and cobalt oxides pure and supported on alumina and Beta zeolite; characterize the catalysts by the techniques



of x-ray diffraction (XRD) and temperature programmed reduction by hydrogen (TPR-H₂); evaluating the catalytic performance of the materials prepared in the methylene blue dye decolorization by Fenton reaction, via continuous process. The results showed that the impregnation of the oxides in the supporters did not change the crystalline structures of alumina and Beta zeolite and the presence of iron and cobalt oxides was verified by XRD. The hydrogen consumption peaks in the profiles of TPR-H₂ were associated with the reduction of iron and cobalt oxides, and the Fe³⁺ and Co³⁺ ions was reduced to metallic ions. The Fe₂O₃/HBeta catalyst showed the best results in the catalytic tests, reaching 80% of discoloration. However, catalyst deactivation had difficulty associated with the completion of the redox cycle and the consequent formation of hydroxyl radicals.

Key words: Fenton reaction. Catalysts. Decolorization. Methylene blue.

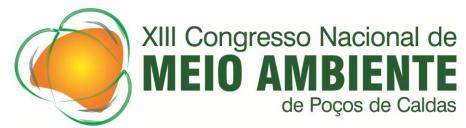
Introdução

A poluição ambiental é um dos grandes desafios para a ciência, considerando que todos os processos industriais produzem efluentes sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos, em maior ou menor quantidade, torna-se imprescindível o tratamento desses efluentes para sejam obedecidos os padrões ambientais estabelecidos pela legislação (CONAMA, 2000).

Pode-se destacar o grande potencial poluidor da indústria têxtil devido à presença de diversos compostos químicos utilizados na confecção do tecido. Os principais contaminantes dos efluentes têxteis são os corantes utilizados no tingimento do tecido (OLIVEIRA e SOUZA, 2008). Estima-se que no processo de tingimento pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras. A remoção desses compostos dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil.

Vários métodos físicos, químicos e biológicos têm sido propostos para o tratamento dos efluentes têxteis, porém ainda enfrentam problemas como baixa eficiência, formação de lodo, necessidade de pós-tratamento e/ou custo elevado (SARATALE *et al.*, 2011). Dentre esses métodos, a reação de Fenton tem se consolidado como promissora. Essa reação tem como característica principal a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por íons Fe²⁺ em meio ácido. Como alternativa para processos com pH neutro, o ferro tem sido substituído parcialmente ou totalmente por outros metais como Co, Cu, Ti, Al, Ni e outros. O mecanismo de geração de radicais é praticamente o mesmo daquele que utiliza o Fe (PINTO, 2012).

A reação de Fenton heterogênea tem mostrado vantagens sobre a reação de Fenton homogênea, podendo-se destacar: estabilidade em uma ampla faixa de pH, a não geração de lamas e a fácil separação do catalisador a partir da corrente tratada, diminuindo, assim, os custos operacionais além da possibilidade de trabalhar em um processo contínuo (BAUTISTA *et al.*, 2008; GARRIDO-RAMIREZ *et al.*, 2010). Os catalisadores empregados em sistemas heterogêneos em batelada



são, normalmente, óxidos de ferro mássico ou impregnados em matrizes sólidas. A alumina e as zeólitas apresentam elevada área superficial e podem ser usadas como suporte em catalisadores.

Nesse contexto, este trabalho objetiva o estudo da descoloração em sistema contínuo, de um corante muito usado pela indústria têxtil, o azul de metileno, utilizando-se como catalisadores os óxidos de cobalto e ferro puros e suportados em alumina e zeólita Beta.

Material e Métodos

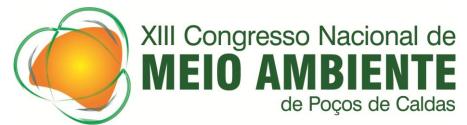
Os catalisadores $Fe_2O_3/HBeta$, Fe_2O_3/Al_2O_3 , $Co_3O_4/HBeta$ e Co_3O_4/Al_2O_3 foram preparados pelo método de impregnação incipiente, utilizando nitrato de ferro e cobalto, gama-alumina e zeólita Beta comercial. A massa de nitrato de ferro e cobalto foi calculada para se obter 10% (m/m) de cobalto ou ferro no catalisador. Os catalisadores suportados foram secos em estufa a 110° C, e calcinados a 650° C por 2 horas (10° C min⁻¹). Os catalisadores Fe_2O_3 e Co_3O_4 foram preparados por calcinação de nitrato de ferro III ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) e nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_3.6H_2O$), respectivamente, a uma taxa de aquecimento de 10° C min⁻¹ até 150° C e 2° C min⁻¹ de 150° C até 650° C.

Os catalisadores Fe_2O_3 , Fe_2O_3 /HBeta, Fe_2O_3 /Al $_2O_3$, Co_3O_4 , Co_3O_4 /HBeta e Co_3O_4 /Al $_2O_3$ foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H $_2$). As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku Miniflex 600, operando com radiação monocromática CuK α . A velocidade do goniômetro foi de $2^{\circ}(2\Theta)$ /min, com variação do ângulo de 5° a 80° (2Θ). As análises de RTP-H $_2$ foram realizadas em um equipamento SAMP3 (Termolab Equipamentos Ltda). Foi utilizado o fluxo de 30 mL min $^{-1}$ (2% H $_2$ em Ar) e a amostra foi aquecida de 25 até 1000° C. Para avaliar o consumo de H $_2$ foi utilizado detector TCD.

Os testes catalíticos foram realizados à temperatura ambiente, utilizando solução de azul de metileno (60 mg mL $^{-1}$) e peróxido de hidrogênio (24 mmol L $^{-1}$), em pH neutro. A solução de reagentes foi bombeada para o reator contínuo na vazão de 2,5 mL min $^{-1}$. O reator contínuo de leito fixo foi montado utilizando-se esferas de vidro, lã de rocha, mangueiras de silicone e 300 mg de catalisador suportado (Fe $_2$ O $_3$ /HBeta, Fe $_2$ O $_3$ /Al $_2$ O $_3$, Co $_3$ O $_4$ /HBeta e Co $_3$ O $_4$ /Al $_2$ O $_3$) ou 30 mg de Fe $_2$ O $_3$ e Co $_3$ O $_4$. A concentração de corante no efluente do reator foi analisada em um espectrofotômetro (AAKER), utilizando o comprimento de onda máximo do corante azul de metileno, λ = 663 nm.

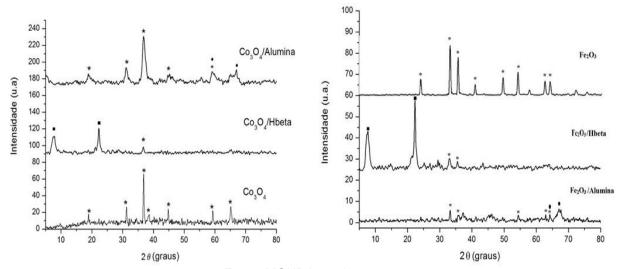
Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentados os resultados de DRX dos catalisadores $Co_3O_4/HBeta$, Co_3O_4/Al_2O_3 , Co_3O_4 , $Fe_2O_3/HBeta$, Fe_2O_3/Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Nessa figura é possível observar picos característicos do óxido de cobalto em 18,94°, 31,28°, 38,84°, 44,8°, 59,4° e 65,18° (N° 80-1541 X`PERT) e os picos característicos do óxido de ferro em 33,2°, 35,6°, 40,9°, 49,5°, 54,1°, 62,5°, 64,1° (N° 01-1053 X`PERT). O pico característico da \uppi -alumina se encontra em 59,66° e 66,96° (N° 1-



1305 X`PERT) e os picos característicos da zeólita se encontram em 7,64º e 22,4º (Nº 48-0074 X`PERT). Esses picos também foram evidenciados nos difratogramas dos catalisadores mostrando que a impregnação dos óxidos no suporte não mudou a estrutura cristalina da zeólita Beta e da alumina.

Figura 1 - Difratogramas de raios X de Co₃O₄/Al₂O₃, Co₃O₄/HBeta, Co₃O₄, Fe₂O₃/Al₂O₃, Fe₂O₃/HBeta e Fe₂O₃, onde: (*) picos dos óxidos, (•) picos da alumina e (■) picos da zeólita Beta.



Fonte: MOURA et al., 2016.

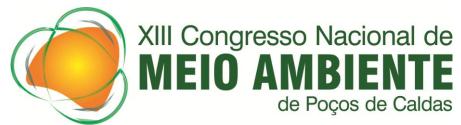
A Tabela 1 apresenta os diâmetros médios dos cristalitos calculados usando a equação de Scherrer. As partículas dos catalisadores de cobalto apresentaram tamanhos na faixa de 10-21 nm e as dos catalisadores de ferro na faixa de 11-23 nm. Para os catalisadores suportados de cobalto e ferro ocorreu uma diminuição diâmetro médio dos cristalitos, o que se deve a dispersão dos mesmos sobre os suportes, exceto para $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HBeta}$, provavelmente, devido a problemas na homogeneização durante a preparação.

Tabela 1. Diâmetro médio dos cristalitos dos metais.

Catalisador	Diâmetro médio (nm)
Co ₃ O ₄	20,6
Co ₃ O ₄ /HBeta	20,1
Co_3O_4/AI_2O_3	10,2
Fe ₂ O ₃	22,6
Fe ₂ O ₃ /Hbeta	11,2
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	17,2

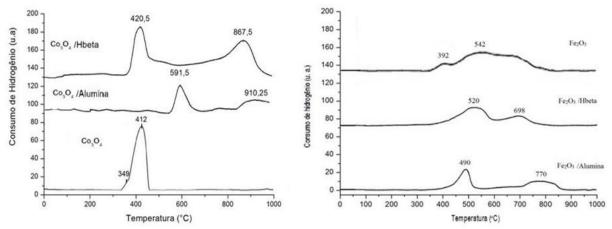
Fonte: MOURA et al., 2016.

Os resultados de caracterização por RTP- H_2 para os catalisadores $Co_3O_4/HBeta$, Co_3O_4/Al_2O_3 , Co_3O_4 , $Fe_2O_3/HBeta$, Fe_2O_3/Al_2O_3 e Fe_2O_3 são



apresentados na Figura 2. A redução do óxido de cobalto ocorre em mais de uma etapa, correspondente à redução de ${\rm Co^{3+}}$ à ${\rm Co^{2+}}$ e do ${\rm Co^{2+}}$ a ${\rm Co^{0}}$. Para o catalisador ${\rm Co_3O_4/HBeta}$, verificam-se os picos de consumo de hidrogênio entre 350°C e 500°C, e outro entre 780°C e 997°C, os quais podem ser atribuídos à redução de ${\rm Co^{3+}}$ à ${\rm Co^{2+}}$ e de ${\rm Co^{2+}}$ à ${\rm Co^{0}}$, respectivamente. Já para o catalisador ${\rm Co_3O_4/Al_2O_3}$ o pico observado entre 540°C a 685°C é associado à redução de ${\rm Co^{3+}}$ à ${\rm Co^{2+}}$ e o pico entre 840°C a 998°C corresponde à redução de ${\rm Co^{2+}}$ à ${\rm Co^{0}}$. Os picos em maiores temperaturas mostram também a interação do óxido de cobalto com o suporte, que dificulta a redução.

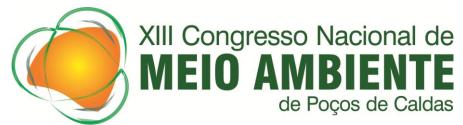
Figura 2 - Perfis de redução com H₂ à temperatura programada dos catalisadores Co₃O₄/HBeta, Co₃O₄/Al₂O₃, Co₃O₄, Fe₂O₃/HBeta, Fe₂O₃/Al₂O₃ e Fe₂O₃.



Fonte: MOURA et al., 2016.

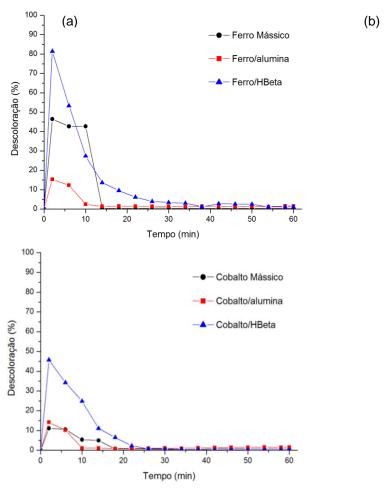
A redução do óxido de ferro puro acontece em mais de uma etapa. O primeiro pico corresponde à redução de Fe³+ a Fe²+ e ocorre em torno de 392°C. A redução de Fe²+ a Fe⁰ pode ser observada no intervalo de 450°C a 750°C (LONGATI *et al.*, 2014). O perfil de redução do catalisador Fe₂O₃/HBeta apresentou um pico de redução em 520°C e outro entre 600°C e 700°C, os quais podem ser associados, respectivamente, à redução de Fe³+ à Fe²+ e de Fe²+ a Fe⁰. Para o catalisador Fe₂O₃/Al₂O₃ o pico de consumo de hidrogênio entre 400°C e 540°C pode ser atribuído à redução de Fe³+ à Fe²+, e o pico observado entre 700°C e 900°C é atribuído à redução de Fe²+ para Fe⁰.

O comportamento de descoloração da solução de azul de metileno, via reação de Fenton heterogênea, ao longo do tempo para os catalisadores Co₃O₄, Co₃O₄/Al₂O₃, Co₃O₄/HBeta, Fe₂O₃, Fe₂O₃/Al₂O₃ e Fe₂O₃/HBeta pode ser observado na Figura 3. Nessa figura é possível observar que o catalisador Fe₂O₃/HBeta foi o mais ativo na descoloração da solução de azul de metileno, apresentando porcentagem de descoloração inicial de aproximadamente 80% e decrescendo fortemente durante o teste catalítico. Por outro lado, o catalisador Co₃O₄ foi o que apresentou a menor taxa de descoloração, iniciando-se em aproximadamente 11% e, também, reduzindo de maneira significativa com o decorrer do tempo reacional.

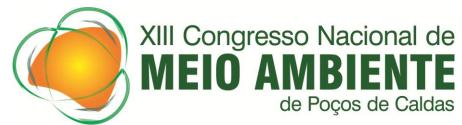


Na reação de Fenton, a concentração de íons de ferro e cobalto, na forma Fe^{2+} e Co^{2+} , na solução contribuem para o maior deslocamento do equilíbrio químico, o qual tende a consumir o H_2O_2 em excesso. Com uma concentração mais alta desses íons nos catalisadores maior será a produção de radicais hidroxilas, e, consequentemente, maior tendência da reação entre os radicais e o corante, promovendo, assim, a sua descoloração. O ferro e o cobalto no estado de oxidação +2 também devem ser importantes na catálise heterogênea, justificando a necessidade do ciclo redox para que a reação Fenton aconteça. O efeito da desativação catalítica observado nos catalisadores deve estar relacionado com a baixa concentração de Fe^{2+} e Co^{2+} , e também à dificuldade do ciclo redox no catalisador sólido devido à resistência a transferência de massa do líquido para o sólido.

Figura 3 - Descoloração da solução corante em função do tempo para os catalisadores de: (a) ferro e (b) cobalto.



Fonte: MOURA et al., 2016.



A elevada eficiência de descoloração inicial obtida para o catalisador de ferro suportado na zeólita HBeta pode ser atribuída à possível ocorrência do processo de adsorção paralelo ao processo de oxidação, ou a maior produção inicial de radicais hidroxila catalisada pela presença da espécie Fe₂O₃/HBeta (AZEVEDO *et al.*, 2010). O mesmo é observado quando se analisa o perfil de descoloração para o cobalto, visto que o catalisador com maior porcentagem de descoloração foi o Co₃O₄/HBeta.

Quando se relaciona o diâmetro das partículas à atividade catalítica, um menor diâmetro médio dos cristalitos e a alta área superficial aumentam o contato entre os reagentes e a superfície do catalisador, permitindo a maior geração de radicais hidroxilas. Em relação aos catalisadores de ferro, isto pode ser observado para o catalisador Fe₂O₃/HBeta que apresentou o menor diâmetro e a maior porcentagem de descoloração em relação aos demais catalisadores. Já para os catalisadores Fe₂O₃ e Fe₂O₃/Al₂O₃ o mesmo não foi observado, já que o catalisador de Fe₂O₃ apresentou a maior porcentagem de descoloração em relação ao Fe₂O₃/Al₂O₃, porém o mesmo não possui o menor diâmetro. Este fato também pode ser explicado pela baixa concentração de Fe²⁺ no meio reacional.

Já para os catalisadores de cobalto, o catalisador que apresentou a maior porcentagem de descoloração, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HBeta}$, não exibiu o menor diâmetro em relação aos demais. Entretanto, o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou a maior atividade catalítica em relação ao catalisador Co_3O_4 e também apresentou o menor diâmetro.

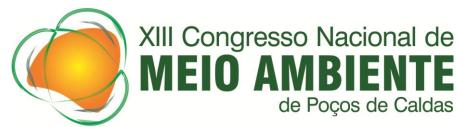
Conclusões

Pode-se concluir que a impregnação dos óxidos nos suportes não alterou as estruturas cristalinas da zeólita Beta e da alumina e a presença dos óxidos de ferro e cobalto puderam ser confirmados por DRX. Os picos de consumo de hidrogênio nos perfis de RTP-H₂ foram associados à redução dos óxidos de ferro e cobalto, sendo que os íons Fe³⁺ e Co³⁺ foram reduzidos a seus respectivos íons metálicos. A atividade catalítica na descoloração do corante azul de metileno, via reação de Fenton heterogênea, em processo contínuo, mostrou que o catalisador Fe₂O₃/HBeta apresentou a maior porcentagem de descoloração para essa reação. Porém, os resultados mostraram que houve desativação associada à dificuldade para realização do ciclo redox e formação de radicais hidroxilas.

Referências Bibliográficas

AZEVEDO, J. A. H.; LIMA, M. R. P., SALGADO, B. C. B.; PESSOA, K. A. R.; ARAÚJO, R. S. Estudo Comparativo da degradação avançada de corante índigo via processos foto-assistidos e de catálise heterogênea. 2010. 6p. Tese (Pós-graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 83, p. 1323-1338, 2008.



CONAMA. "Legislação Federal Sobre Classificação das Águas (Potabilidade / Balneabilidade) e Poluição das Águas". Resoluções Nº 274/2000.

GARRIDO-RAMIREZ, E. G.; THENG, B. K. G.; MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. Applied Clay Science, v. 47, p. 182-192, 2010.

LONGATI, A. A.; FERREIRA, W. C.; QUINTÃO, C. M. F.; MOLONCY, M. L.; BATISTA, M. S.; Conversão química de NO e CO sobre catalisadores à base de óxidos de cobalto ou de ferro. Química Nova, v. 37, p. 221-225, 2014.

PINTO, I. S. X.; PACHECO, P. H. V. V.; COELHO, J. V.; LORENÇON, E.; ARDISSON, J. D.; FABRIS, J. D.; SOUZA, P. P.; KRAMBROCK, K. W. H.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, M. C. Nanostructured δ -FeOOH: An efficient fenton-like catalyst for 23 the oxidation of organics in water. Applied Catalysis B: Environmental, v. 119-24 120, p. 175-182, 2012.

OLIVEIRA, J. R.; SOUZA, R. R. Biodegradação de efluentes contendo corantes utilizados na indústria têxtil. In: Seminário de Pesquisa FAP-SE. Aracaju. 2008.

SARATALE, R. G., SARATALE, G. D., CHANG, J. S & GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 42, p.138-157, 2011.