DESENVOLVIMENTO DE ESFERAS DE ACETATO DE CELULOSE CONTENDO ÓXIDO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS

Luigy Gustavo Tschöke (PROVIC), Elenice Hass Caetano Lacerda, Sérgio Toshio Fujiwara (Orientador), e-mail: sergiofujiwara@yahoo.com.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento do Química.

Ciências Exatas e da Terra, Química, Química Inorgânica.

Palavras-chave: Degradação de corantes; Processo Oxidativo Avançado, Fotocatálise heterogênea, Óxido semicondutor.

Resumo

A indústria têxtil é um dos maiores geradores de águas residuais, caracterizadas por alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), pH forte e específico. Grande quantidade desses resíduos é descartado incorretamente e ocasiona desequilíbrio do ecossistema aquático. Uma das tecnologias de descontaminação mais eficazes e que possui elevado potencial para degradar são os POA's. Neste sentido foram desenvolvidas esferas de acetato de celulose contendo óxido de nióbio para a degradação de corantes têxteis por meio da fotocatálise heterogênea. O óxido de nióbio (Nb_2O_5) é um óxido semicondutor que na presença de radiação UV em meio aquoso promove a formação de radical hidroxila ($HO^{\bullet}$) com alto poder oxidante, capaz de degradar moléculas orgânicas de alta resistência como as existentes em corantes têxteis. As esferas desenvolvidas foram caracterizadas via FEG-EDS e FTIR, e foram feitos os devidos testes de degradação do corante têxtil azul reativo QR-19 e obtidos resultados promissores.

Introdução

O Brasil possui um setor têxtil muito forte e que tem um grande valor sócio econômico, sendo o 5º maior produtor mundial de têxteis. Contudo, apesar apresentar benefícios econômicos, esse segmento industrial é um dos maiores consumidores de água, principalmente nas etapas de tinturaria e acabamento, sendo gerado por quilo de tecido produzido em torno de 50 a 100L de efluente. A etapa de tingimento apresenta variedade de compostos químicos complexos, dos quais os corantes se destacam no senário atual, devido ao alto potencial de poluição que eles apresentam. (De Almeida *et al.*, 2014) O descarte desses efluentes sem devidos tratamento gera o desequilíbrio do ecossistema aquático, a presença de corantes, impossibilita a penetração da luz solar nas camadas mais profundas dos rios, alterando a atividade fotossintética, e como consequência diminuindo a solubilidade do oxigênio, decaindo a qualidade desta água.(Lalnunhlimi e Krishnaswamy, 2016) Dentre os processos mais utilizados no tratamento dos efluentes estão os convencionais que são ineficientes. (Bertagnolli *et al.*, 2011) Diante de tais problemas, cresce a necessidade de obter maior eficiência nos procedimentos de tratamento dos efluentes. Dentre os processos bastante utilizados e com resultados promissores são POA's, Processos Oxidativos Avançados, que apresentam espécies altamente oxidantes capaz de obter a degradação de compostos como os corantes têxteis.(Paulino *et al.*, 2015) Esses processos são baseados na formação de radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) com alto poder oxidante. (Nogueira *et al.*, 2007)

Um dos POA's em destaque é a fotocatálise heterogênea que tem se mostrado uma tecnologia promissora, uma vez que apresenta baixo custo e condições de

operações simples. O processo ocorre através da irradiação de um semicondutor geralmente inorgânico, como por exemplo, TiO_2, ZnO, ou CdS, onde o semicondutor absorve energia do fóton igual ou maior à energia do "band gap" e promove o elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h^+) gerada na BV, criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de efluentes industriais.(Behnajady *et al.*, 2007) Um semicondutor promissor para atuar como fotocatalisador, e pouco explorado para nessa atividade, é Nb_2O_5. O pentóxido de nióbio é um semicondutor tipo "n" com *bandgap* variando de 3,1 a 4,0 eV. Desse modo, o presente trabalho investiga a imobilização de Nb_2O_5 em esferas de compostas de acetato de celulose, visando seu uso como catalisador heterogêneo na remediação de efluentes industriais.

Material e Métodos

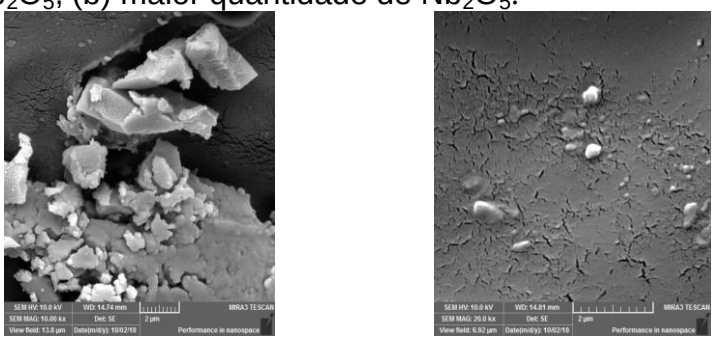
Para sintetizar as esferas, dissolveu-se em dois béqueres, 10g de acetato de celulose em 10 mL ácido acético glacial e 40 mL acetona, sob agitação magnética. Adicionou-se aos poucos 0,25g e 0,5g de Nb_2O_5 e em seguida mantida em repouso o sistema por 7 dias. Para formação das esferas a solução foi gotejada em água destilada. Em seguida o material obtido foi moldado manualmente em formato de esferas com diâmetro de 7-10 mm. As esferas permaneceram em secagem natural por 7 dias. O material obtido foi caracterizado via MEV-FEG-EDS e FTIR, e foram realizados os devidos testes de degradação do corante têxtil Azul Reativo QR-19 em concentração de 30 mg L^{-1} em um reator com capacidade para 250mL, pH ácido em torno de 2,5 a 3,0 e por fim a adição do catalisador com quantidades diferentes de Nb_2O_5 em testes distintos. A irradiação necessária para que a reação fotocatalítica ocorresse foi obtida de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W utilizando bulbo de quartzo. A coleta de amostras foi realizada em intervalos de tempo de uma hora e essas foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis.

Resultados e Discussão

1. **Caracterização das esferas**

Os materiais obtidos foram caracterizados via Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo – FEG. As esferas caracterizadas apresentaram porcentagens diferentes de Nb_2O_5 disponível na superfície das esferas (figura 1a e 1b). As esferas com menor quantidade de Nb_2O_5 apresentaram maior disponibilidade do semicondutor na superfície, favorecendo o processo de fotocatálise, o que justifica a melhor porcentagem de descoloração do corante têxtil azul reativo QR19 (figura 3a e 3b).

Figura 1. Imagem obtida por MEV-FEG de esferas de acetato de celulose (a) menor quantidade de Nb_2O_5, (b) maior quantidade de Nb_2O_5.

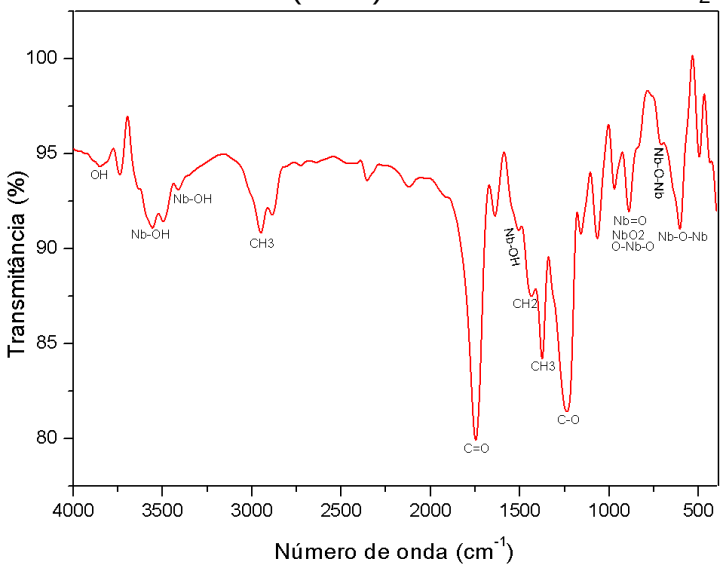


(a) (b) Fonte: O autor.

2. Caracterização via FTIR

Os materiais obtidos foram caracterizados via Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR, conforme o Figura 2.

Figura 2. Espectro de infravermelho (FTIR) das esferas de Ac/Nb_2O_5



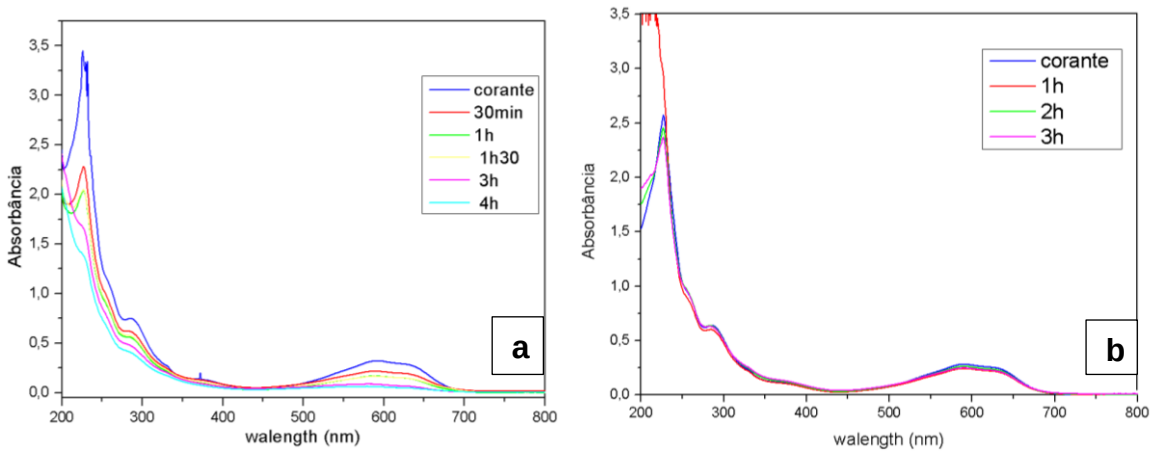
Fonte: o autor

O espectro de absorção na região do infravermelho obtido para as esferas de acetato de celulose com Nb_2O_5, apresenta bandas características em 3853 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações O-H das hidroxilas. Bandas características de acetato de celulose são observadas em 2946 e 2885 cm^{-1} correspondente à deformação axial C-H dos grupos CH_3 e CH_2, duas bandas intensas em 1750 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C=O do grupo éster e, em 1230 com^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C-O. Além disso, são observados estiramentos de Nb-OH, Nb=O, Nb-O-Nb e deformações angulares de Nb-OH, Nb-O-Nb.

3. Teste de degradação do corante Têxtil Azul Reativo QR-19

A descoloração e degradação foram monitorados via espectrofotometria UV-Vis por meio da diminuição da banda referente aos grupos cromóforos responsáveis pela coloração do corante em 594 nm e aos grupos aromáticos em 200-300 nm (figura 3a e 3b).

Figura 3. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação de fotocatálise utilizando esferas (a) com menor quantidade de Nb_2O_5 (0,25g) e (*b)* com maior quantidade de Nb_2O_5 (0,5g).



Fonte: O autor.

A Figura 3a apresentou o espectro UV-Vis com melhor diminuição das bandas referente aos grupos cromóforos e aromáticos do corante azul reativo QR-19, representando 84% na eficiência de descoloração, enquanto o espectro 3b apresentou apenas 14% na eficiência de descoloração. Conforme mencionado, as esferas com menor quantidade de Nb_2O_5 apresentaram melhor atividade fotocatalítica devido a maior quantidade do semicondutor disponível na superfície, conforme evidenciado pelas imagens de microscopia (FEG-EDS).

Conclusão

Os resultados obtidos evidenciaram que as esferas de acetato de celulose como suporte para o óxido de nióbio são promissores e apresentaram boa atividade fotocatalítica. Pequenas quantidades de Nb_2O_5 já foram suficientes para o processo de fotocatálise heterógena, visto que o mesmo apresenta características físico-químicas, fotoestabilidade e baixa toxidade, sendo uma boa alternativa ao TiO_2, semicondutor mais utilizado atualmente em fotocatálise.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo fomento à pesquisa, ao MEC/ SESu/ PET pelas bolsas concedidas, ao C-Labmu pelas análises realizadas para o projeto de pesquisa, ao GDMIT, ao Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara pela orientação e Msc. Elenice Hass Caetano Lacerda pela co-orientação no projeto de pesquisa.

Referências

BEHNAJADY, M. et al. Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO2 on glass plates. **Chemical Engineering Journal,** v. 127, n. 1-3, p. 167-176, 2007. ISSN 1385-8947.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINUBING, S. J.; SILVA, M. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. **Applied Clay Science** v. 53, n. 1, p. 73-79, 2011.

DE ALMEIDA[1], É. J. R.; DILARRI[1], G.; CORSO[1], C. R. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. 2014.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **brazilian journal of microbiology,** v. 47, n. 1, p. 39-46, 2016. ISSN 1517-8382.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova,** v. 30, p. 400-408, 2007. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200030&nrm=iso >.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. D. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe2+/H2O2). **Engenharia Sanitaria e Ambiental,** v. 20, p. 347-352, 2015. ISSN 1413-4152. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522015000300347&nrm=iso >.