**Degradação do efluente gerado na etapa de tingimento de peles de peixe utilizando catalisadores suportados em zeólita A**

Maycon Vinícius de Senna Ribeiro (PIBIC/Fundação Araucária/Unioeste), Veronice Slusarski-Santana (Orientadora), e-mail: veronice\_equnioeste@hotmail.com

Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Centro de Engenharias e Ciências Exatas/Toledo, PR.

**Área e subárea:** Engenharia Química, Tecnologia Química.

**Palavras-chave:** Fotocatálise, ZnO, Nb2O5.

**Resumo**

O objetivo do trabalho foi avaliar a degradação do efluente gerado na etapa de tingimento de peles de peixe por fotocatálise heterogênea empregando catalisadores suportados e mássicos. Foram preparados os catalisadores suportados 5%ZnO/A, 10%ZnO/A, 0,1%Fe2O3-5%ZnO/A e 0,1%Nb2O5-5%ZnO/A pelo método da impregnação úmida e os catalisadores mássicos ZnO, 0,1%Fe2O3-5%ZnO e 0,1%Nb2O5-5%ZnO pela mistura mecânica dos óxidos. Os catalisadores foram caracterizados por análise textural, DRX, FTIR, espectroscopia fotoacústica e pHPCZ. Os testes fotocatalíticos, sob radiação UV 250 W, tiveram duração de 3 h e foram testadas diferentes concentrações (1 e 2 gL-1) de catalisador na degradação de 300 mL do efluente. A eficiência do processo foi avaliada em termos de condutividade, turbidez, descoloração e DQO. Os resultados das análises de caracterização mostraram que os catalisadores apresentaram características estruturais e eletrônicas semelhantes, baixa área superficial e cristalinidade. A partir dos testes fotocatalíticos, observou-se que o aumento da massa de catalisador e do teor de ZnO apresentou efeito positivo na eficiência do processo em termos de aumento da condutividade. O processo fotocatalítico ocasionou redução significativa da turbidez, principalmente para o 0,1%Fe2O3-5%ZnO/A. O melhor resultado de descoloração (13%) foi obtido com 10%ZnO/A (2 gL-1) nas primeiras horas de teste. A descoloração com os catalisadores mássicos foi maior (47%).

**Introdução**

Com a intensificação da piscicultura, a demanda pelo filé de peixe torna-se cada vez maior e surgem os resíduos oriundos deste processo. Dentre estes resíduos, as peles de peixe se destacam, sendo o processo de curtimento uma alternativa viável de reutilização. No processo de curtimento, as peles são submetidas a várias etapas, na de tingimento utiliza-se grande quantidade de água e corantes, gerando grandes volumes de efluente que precisa ser tratado (Maluf, 2010; Marin *et al*., 2014).

Dentre os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que podem ser aplicados no tratamento deste tipo de efluente, tem-se a Fotocatálise Heterogênea, resultado da combinação da fotoquímica e um processo catalítico sólido heterogêneo que usualmente emprega partículas de óxido metálico, um semicondutor, suspenso ou imobilizado (Peternela & Santana, 2013).

Desta forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar a degradação do efluente gerado na etapa de tingimento de peles de peixe utilizando catalisadores mássicos e suportados em zeólita A a base de ZnO, Nb2O5 e Fe2O3.

**Materiais e Métodos**

Os catalisadores suportados foram preparados pelo método da impregnação úmida. Foram utilizados zeólita 3A (Oxanyl) como suporte, nitrato de zinco (Química Fina) solubilizado em água deionizada como fonte de ZnO (5 e 10%), nitrato de ferro III (Vetec) solubilizado em água deionizada como fonte de Fe2O3 (0,1%) e ácido nióbico (HY-340 da CBMM) dissolvido em ácido oxálico (0,5 molL-1) para o teor de 0,1% de Nb2O5. Os catalisadores mássicos foram preparados pela mistura dos óxidos puros nas mesmas proporções dos suportados. Todos esses materiais foram calcinados a 400oC/5 h. Os catalisadores e o suporte foram caracterizados por Análise Textural (QuantaChrome NOVA), DRX (Shimadzu XDR 6000), Espectroscopia fotoacústica (aparato montado na UEM), Microscopia Ótica (OLYMPUS BX-41), FTIR (Perkin Elmer FT-IR/NIR) e Ponto de Carga Zero (pHPCZ).

O efluente real da etapa de tingimento da pele de peixe era composto do corante Acid Green 16 (C31H33N2NaO6S2) da Kromática e de ácido fórmico. O efluente foi diluído 1:10 e 500 mL do mesmo juntamente com 1 ou 2 gL-1 de catalisador foram irradiados por radiação UV (EMPALUX, 250 W) durante 3 h. As amostras foram coletadas e analisadas por espectrofotometria UV-Vis (Shimadzu UV-1800) entre 350-800 nm, pH (TECNAL pH meter TEC-2), turbidez (La Motte 2020 Turbidimeter), condutividade elétrica (MS Tecnopon) e DQO (APHA, 2005).

**Resultados e Discussão**

Os resultados de análise textural, DRX e espectroscopia fotoacústica obtidos para os catalisadores suportados podem se observados na Figura 1. Observa-se que todos os materiais apresentaram isotermas do tipo IV, com histerese característica de materiais mesoporosos (Figura 1.A), que a cristalinidade da zeólita A se manteve após a impregnação, identificando-se os picos referentes ao ZnO e Nb2O5 (Figura 1.B) e que houve um aumento da intensidade do sinal fotoacústico com a impregnação do ZnO e dos óxidos mistos (Figura 1.C).

  

**Figura 1** – Isotermas de adsorção (A), difratogramas de raios X (B) e espectros fotoacústicos (C) obtidos para os catalisadores suportados.

As imagens obtidas por microscopia ótica e FTIR são apresentadas na Figura 2. Verifica-se a existência de características distintas na zeólita após a impregnação dos óxidos (Figura 2.A) e a presença de ZnO (680 e 1380 cm-1) e de Nb2O5 (1210 cm-1) nos catalisadores suportados por comparação aos mássicos (Figura 2.B e C). Resultado semelhante foi obtido por Marques (2005).

O pHPCZ dos catalisadores suportados (6,0 e 6,5) ficou abaixo do da zeólita A (8,7), enquanto que o dos catalisadores mássicos ficou entre 7,0 e 8,3.

O efluente apresentou pH 6, condutividade de 562 μS cm-1, turbidez de 35,8 NTU, concentração do corante de 45 mgL-1 e DQO de 276 mgL-1. As maiores reduções de turbidez e descoloração foram obtidas a 1 gL-1 com 0,1%Fe2O3-5%ZnO/A (60%) e zeólita A (11%), respectivamente. O pH praticamente não variou.

  

**Figura 2** – Imagens obtidas por microscopia ótica (A) e Espectros de FTIR obtidos para os fotocatalisadores suportados (B) e mássicos (C).

Na Figura 3 são apresentados os resultados de descoloração obtidos para os testes fotocatalíticos. Observa-se comportamento bem similar entre os catalisadores suportados, com leve destaque para o 10%ZnO/A (2 gL-1) nas primeiras horas de teste (Figura 3.A e B). A pequena descoloração e nenhuma redução de DQO podem ser atribuída à pequena área superficial e pHPCZ dos catalisadores que não favoreceram o processo fotocatalítico. A descoloração com os catalisadores mássicos foi maior, sendo o ZnO (2 gL-1) o mais eficiente (47%) (Figura 3.C).

 

 **Figura 3** – Descoloração do efluente ao longo do tempo para os catalisadores suportados a 1 gL-1 (A) e 2 gL-1 (B) e para os catalisadores mássicos (C).

**Conclusões**

Os resultados de caracterização mostraram que os catalisadores apresentaram pequena área superficial, mesoporosidade, cristalinidade e pHPCZ de 6,0-6,5. A partir dos testes fotocatalíticos, verificou-se que o aumento da massa de catalisador e do teor de ZnO apresentaram leve efeito positivo na desoloração, no entanto, os melhores resultados foram obtidos com os catalisadores mássicos.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem à Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

**Referências**

* APHA (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st edn, American Public Health Association, Washington, DC.
* Peternela, P. & Santana, V.S. (2013). Preparação e avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores Nb2O5-ZnO/zeólita A na degradação do corante reativo azul 5G. In Anais do III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência, Toledo, Paraná, Brasil.
* Maluf, M. (2010). *Curtimento ecológico de peles de peixes*, Toledo: Gráfica e Editora Jofel.
* Marin, P., Borba, C.E., Módenes, A.N., Espinoza-Quiñones, F.R., Oliveira, S.P.D. & Kroumov, A.D. (2014). Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. *Environmental Technology* 35, 2356-2364.
* Marques R.G. (2005). *Decomposição fotocatalítica de gasolina sintética e comercial*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá.