

OXIDACÃO CATALÍTICA DE CORANTE ÍNDIGO CARMIM USANDO SÍLICA MESOPOROSA DOPADA COM FERRO (Fe-MCM-41)

Mira Raya PAULA DE LIMA (1); Julie Anne HOLANDA AZEVEDO (1); Rinelle do AMARAL NEPOMUCENO (1); Zuleika Bezerra Pinheiro (2), Francisco de Assis ROCHA DA SILVA (2); Rinaldo dos SANTOS ARAÚJO (2)

(1) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Avenida 13 de Maio, 2081, Benfica, 60411-220, Fortaleza-CE-Brasil, Fone: (85) 33073611, Fax: (85) 33073711, e-mail: mira.cefetce@yahoo.com.br

(2) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará/Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental e-mail: rinaldo@ifce.edu.br

RESUMO

Os estudos ambientais com o foco no tratamento de águas residuárias são amplamente investigados na pesquisa científica atual. O estágio de desenvolvimento tecnológico no mundo moderno tem produzido impactos ambientais drásticos na dinâmica dos ecossistemas. Neste contexto, materiais mesoporosos tem se destacado por apresentarem grande capacidade de adsorção e poros suficientemente largos para facilitar a degradação de moléculas orgânicas volumosas via catálise molecular. Em paralelo, muito tem se difundido o emprego de Processos Oxidativos Avançados (POAs) no tratamento químico de efluentes industriais. POAs fazem uso de radicais hidroxilos altamente oxidantes na destruição de compostos recalcitrantes. Neste trabalho, em particular, material mesoporoso Fe-MCM-41 foi sintetizado e aplicado na degradação avançada do corante índigo carmim em meio aquoso a temperatura ambiente. Os resultados obtidos mostraram remoções de corante em fase catalítica (~ 98%) superiores as encontradas nos sistemas fotoquímicos (~ 65%) e fotolíticos (~ 60%).

Palavras-chave: índigo carmim, Processos Oxidativos Avançados, materiais mesoporosos, Fe-MCM-41

1 INTRODUÇÃO

O controle de impactos ambientais tem sido foco de estudo de diversos cientistas, tendo em vista os diversos impactos ambientais decorrentes de sucessivos lançamentos de efluentes industriais e domésticos. A busca de alternativas de tratamento de efluentes com mecanismos reacionais cada vez mais rápidos fomenta o interesse em catalisadores cada vez mais eficientes, com baixo custo e reutilizáveis.

O número de metodologias avançadas para tratamento de efluentes é elevado, podendo-se citar processos de oxidação com peróxido de hidrogênio ou ozônio, adsorção em carvão ativado ou sólidos porosos e ainda aqueles que usam catalisadores heterogêneos na forma de materiais nanoestruturados MCM-41 (COOPER E BURCH, 1999)

Os materiais mesoporosos pertencentes à família M41S apresentam-se como uma alternativa interessante para o uso como catalisador, caracterizando-se por uma elevada área superficial ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) e diâmetros de poros entre 20 a 100 Å (POUBEL et al., 2005). Materiais mesoporosos têm sido desenvolvidos e aplicados como catalisadores em diversas reações com moléculas orgânicas. Sua utilização na degradação de diferentes moléculas na presença de luz apresenta uma excelente atividade fotocatalítica, com baixo custo, simplicidade de uso e elevada eficiência (HANZL, 2009).

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar material Fe-MCM-41 e avaliar sua aplicação catalítica na oxidação avançada de corante índigo carmim em meio aquoso e a temperatura ambiente (27°C).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Materiais MCM-41

As peneiras MCMs (Mobil Composition of Matter) constituintes da família M41S são estruturas mesoporosas com diferentes arranjos e designações, MCM-41, MCM-48 e MCM-50, respectivamente hexagonal, cúbico e lamelar (SILVA, 2009).

A peneira MCM-41 tem sua importância atribuída por apresentar estabilidade térmica adequada, volume de poros e área superficial elevados, além de permitir o acesso de grandes moléculas a sítios ativos no interior dos canais porosos (CASTRO, 2009). Outra vantagem apresentada é uma maior facilidade de síntese quando comparada demais estruturas mesoporosas (SCHWANKE, 2009).

A síntese de MCM-41 pode realizada através inúmeros procedimentos, número esse que cresce a cada dia com os estudos científicos. Embora, apresentem-se vários métodos, são comuns a cada procedimento uma fonte de silício, um direcionador e um agente mineralizante como, por exemplo, o hidróxido de amônio.

O direcionador é o mais importante dentre esses elementos porque ao seu redor ocorre a formação de uma estrutura de síntese. Neste contexto destacam-se os *templates* tipo íons quaternários de amônio com pequenas cadeias alquílas (CASTRO, 2009).

Outra maneira de sintetizar materiais mesoporosos envolve a proposta “Liquid Crystal Templating (LCT)”. Esse método sugere uma formação de uma micela em forma de bastão e um posterior arranjo desses bastões na forma hexagonal. Essa etapa é seguida da incorporação de material inorgânico como sílica ao redor dos tubos inicialmente formados (BECK et al., 1992). O esquema dessa síntese é apresentado na Figura 1 a seguir.

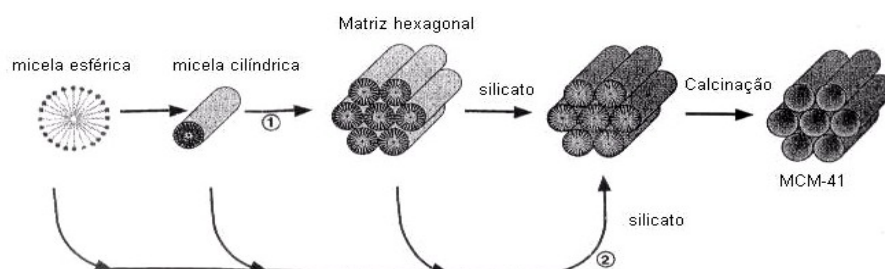


Figura 1 – Esquema proposto para formação da estrutura de MCM-41 segundo Beck et al. (1992).

A utilização do material mesoporoso contendo apenas silício como metal apresenta uma atividade catalítica limitada, no entanto, observa-se uma boa atividade catalítica quando metais de transição são incorporados.

Metais de transição isomórficos ao átomo de silício, aumentam a capacidade de transferência de elétrons entre o material mesoporoso e a molécula orgânica alvo (STEFANIS et al., 2007). Assim, comumente metais como titânio, zinco, cobalto e ferro são incorporados a estrutura da MCM. Particularmente, o material Fe-MCM-41 vem sendo estudado e suas aplicações amplamente discutidas, principalmente aquelas relacionadas à degradação de plásticos para fins de preservação ambiental (STEFANIS et al., 2007).

2.2 Os Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs são caracterizados por apresentarem radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) de capacidade oxidativa bastante elevada e baixa seletividade. Os radicais $\cdot\text{OH}$ oxidam grande parte dos contaminantes orgânicos transformando-os em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos, sendo produzidos através de reações com oxidantes fortes como o ozônio (O_3); o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e semicondutores, como o óxido de titânio (TiO_2), o óxido férrico (Fe_2O_3), o óxido de zinco (ZnO), óxido de alumínio (Al_2O_3), dentre outros. Na presença de catalisadores sólidos, os POAs são comumente denominados de processos heterogêneos, nas demais situações, são designados de homogêneos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Neste último caso estão enquadrados os processos fotolíticos, fotoquímicos e Fenton. No processo fotolítico, a luz UV é a única fonte degradativa existente no meio e sua eficiência é menor quando comparada aos demais processos. Os processos fotoquímicos se utilizam da luz UV e do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para degradar compostos químicos em água (sistema UV/ H_2O_2). A radiação ultravioleta produz uma fissão homolítica do peróxido de hidrogênio resultando em radicais hidroxilos, conforme a equação 1:



Na reação Fenton, a geração dos radicais hidroxilos é feita pela decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelo ferro em meio ácido, geralmente a pH entre 2 e 3.

2.2.1. A Fotocatálise Heterogênea (FCH)

A fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa devido a sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor.

Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de TiO_2 irradiado com luz UV (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; BICKLEY et al., 1991; SANTANA e MACHADO, 2002).

2.3 O corante Índigo Carmim

O índigo carmim é um corante azul sintético utilizado na indústria têxtil para o tingimento de roupas (jeans); na indústria alimentícia, na indústria de cosméticos; na medicina, como auxiliar em diagnósticos para testes da função renal e também como indicador em química analítica (OTHMAN et al., 2006). No homem, o corante índigo carmim provoca irritação na parede gastrointestinal, náuseas, vômitos, diarreia, irritação ao trato respiratório, tosse e falta de ar (LAKSHMI et al., 2006).

3 METODOLOGIA

3.1 Síntese

A síntese foi realizada de acordo com Cooper e Burch (1999). Inicialmente duas soluções A e B foram preparadas separadamente. A solução A foi composta por tetraetilortosilicato e etanol na proporção molar de

1:6,5. A solução B foi composta por dodecilamina (*template*), ácido clorídrico e água na proporção molar de 0,27:0,02:36,3. A fonte de ferro (FeCl₃) foi acrescida a solução resultante da mistura das soluções A e B em uma proporção molar Si:Fe de 10:1. A mistura reacional foi deixada em contato sob agitação constante durante 18h, e em seguida o material foi filtrado a vácuo. O material sólido obtido foi levado à estufa por 24h a 100 °C, para eventual desidratação e posteriormente foi calcinado em forno mufla a 650 °C durante 6h sob atmosfera natural para eliminação do *template*.

3.2 Ensaios de Degradação do Corante Índigo Carmim

Como fonte geradora de radiação UV para os processos fotoassistidos foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio (5W, comprimento de onda de 200 a 280 nm) localizada no interior de um reator cilíndrico em vidro recoberto com papel laminado e volume reacional útil de 200 mL. A intensidade luminosa resultante foi de aproximadamente 17,7 mW/cm². Peróxido de hidrogênio 30% foi usado como fonte de radicais hidroxilas. Os experimentos foram conduzidos na forma homogênea para uma concentração 0,02 mmol/L de peróxido de hidrogênio e na fase heterogênea (FCH) nas mesmas condições de peróxido e luz, porém com a presença do catalisador Fe-MCM-41 em suspensão (~ 100 mg). Os estudos foram realizados a temperatura ambiente (27°C) em meio aquoso para uma concentração inicial de corante índigo de 20 mg/L. Para o acompanhamento reacional alíquotas foram coletadas nos tempos pré-estabelecidos de 1, 3, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 min e analisadas por espectrofotometria molecular a 610 nm, máximo comprimento de absorção do corante. O sistema foi continuamente mantido sob agitação magnética a fim de favorecer a homogeneização.

3.3 Cinética de Degradação

Para a descrição cinética dos processos foi utilizado o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem descrito por Chan e Chu (2003), o qual está apresentado a seguir:

$$\frac{a_i}{a_o} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad [\text{Eq. 02}]$$

Onde: a_i corresponde a absorbância da solução remanescente após tratamento oxidativo heterogêneo, a_o é a absorção inicial do corante índigo, $1/\sigma$ (adimensional) é uma constante relacionada à capacidade oxidativa do sistema e $1/\rho$ é a constante cinética da reação de oxidação em estudo (min⁻¹).

4 RESULTADOS

Para a síntese realizada foram obtidos rendimentos mássicos de aproximadamente 86,5% do material Fe-MCM-41. Na caracterização textural as principais propriedades para o sólido foram: área superficial de 800,8 m²/g, parâmetro de rede (a_0) de 37,9 Å; diâmetro de poro de 391,4 Å e acidez superficial de 0,38 mmol n-C₄H₉NH₂/g. Detalhes desta caracterização podem ser encontrados em Araújo et al. 2008.

Em relação à atividade fotocatalítica a degradação do corante índigo carmim na presença do Fe-MCM-41 foi de 98,5%, comparativamente superior a encontrada nos processos fotolítico (UV) e fotoquímico (UV/ H₂O₂), conforme apresentado na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Degradação do corante índigo carmim após tratamento com os POAs selecionados.

Processos	Degradação %
Fotólise Direta (UV)	60,5
Fotoquímico (UV/H ₂ O ₂)	65,2
FCH (UV/H ₂ O ₂ /Fe-MCM-41)	98,5

Os perfis cinéticos da degradação do corante índigo para os vários processos aplicados estão apresentados na Figura 2 a seguir.

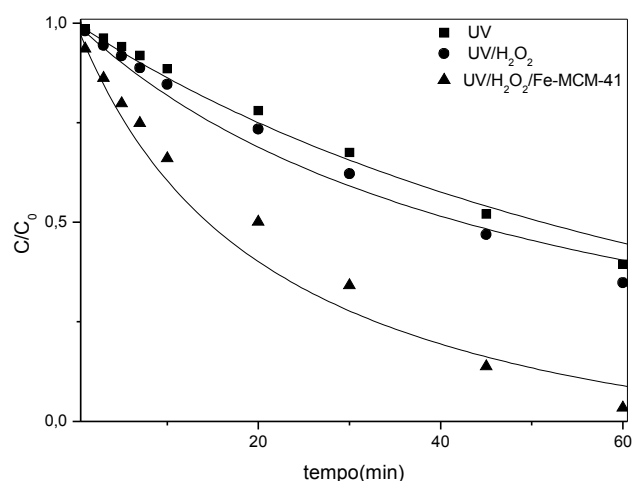


Figura 2 – Cinética de degradação/descoloração do corante índigo carmim ($C_0=20$ mg/L) via processos oxidativos avançados foto-assistidos homogêneos e heterogêneos. $T = 27^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,02\text{mmol/L}$, $\text{Fe-MCM-41} = 100$ mg.

A Tabela 2 apresenta os resultados da modelagem cinética para o modelo de Chan e Chu (2003) selecionado.

Tabela 2 – Parâmetros de modelagem de pseudo primeira ordem proposto por Chan e Chu 2003 nos processos de degradação do corante índigo carmim POAs selecionados.

Processo	$1/\rho$ (min^{-1})	$1/\rho$ (min^{-1})
Fotólise Direta (UV)	0,015	1,39
Fotoquímico (UV/ H_2O_2)	0,021	1,09
FCH (UV/ H_2O_2 /Fe-MCM-41)	0,058	1,23

Analisando as constantes obtidas a partir da Tabela 2, constata-se que o processo de fotocatalise heterogênea com material mesoporoso Fe-MCM-41 possui uma cinética reacional bastante superior aos processos convencionais em fase homogênea (UV e UV/ H_2O_2), apresentando uma constante cinética ($1/\rho$) cerca de 2,7 a 3 vezes mais elevada. Em relação à capacidade oxidativa ($1/\sigma$) pode-se constatar que os processos são semelhantes quanto à natureza do mecanismo reacional existente.

Os resultados apresentados demonstram a importância e viabilidade da fase catalítica na degradação do corante índigo, possibilitando um aumento da eficiência oxidativa, provavelmente, através dos fenômenos conjuntos de acesso aos canais mesoporosos da estrutura (adsorção superficial) e aumento da produção de radicais $^{\bullet}\text{OH}$.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os processos oxidativos aplicados permitiram alcançar degradações entre 60 e 98% do corante índigo carmim em meio aquoso. A ordem de gradação encontrada foi do tipo: UV/ H_2O_2 /Fe-MCM-41 \gg UV/ H_2O_2 $>$ UV.

Pode-se inferir diante do panorama apresentado no presente trabalho que os materiais mesoporos favorecem de forma significativa a degradação de moléculas orgânicas como corantes, apresentando-se assim como uma tecnologia viável a futuras aplicações ao setor de tratamento de efluente têxtil. Aspectos de custos precisam ser efetivados para a definição final do aspecto de viabilidade de implementação.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido durante a execução do trabalho.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, R. S.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR.; C. L., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity. **Microporous and Mesoporous Materials** 108, 213-222, 2008.
- BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICK, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C.; T-W; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McMULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCLENKER, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **American Chemical Society** 114, 27, 10834-10843, 1992.
- BICKLEY, R. I.; GONZALEZ-CARRENO, T.; LEES, J. S. PALMISANO, L. TILLEY, R. J. D. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry** 92, 1, 178-190, 1991.
- CASTRO, K. K. V. **Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo**. 2009. 140p. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2009.
- CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere** 51, 305-311, 2003.
- COOPER, C.; BURCH, R. Mesoporous materials for water treatment processes. **Water Research** 33, 18, 3689-3694, 1999.
- HANZL, E. R. **Novas rotas síntese de óxidos de titânio e mistos titânio-zircônio mesoestruturados via método sol-gel por templates com surfactantes**. 2001. 89p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- LAKSHMI, U. R.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; LATAYE, D. H. [Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye](#). **Journal of Environmental Management** 90, 710-720, 2009.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e a sua aplicação ambiental. **Química Nova** 21, 1, 69-72, 1998.
- OHTMAN, I.; MOHAMED, R. M.; IBRAHIM, I. A.; MOHAMED, M. M.; Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmin dye. **Applied Catalysis A; General**, 299, 95-102, 2006.
- POUBEL, W. M.; SOUSA, R. C.; COSTA, D. R.; MAGALHÃES, J. B. T; FERNANDES, L. D. Síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 ativas em catálise básica. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. **Anais do VI Congresso Brasileiro De Engenharia Química Em Iniciação Científica**. Campinas, 2005.
- SANTANA, S. V.; MACHADO, N. R. C. F. Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando TiO₂ e Nb₂O₅ sob irradiação visível. **Acta Scientiarum** 24, 6, 1681-1686, 2002.
- SCHWANKE, A. J.; PERGHER S. Peneira molecular mesoporosa MCM-41: Comparação entre dois procedimentos de síntese. In: XVII ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL (17º SBQSUL). **Anais do XVII Encontro De Química Da Região Sul Rio Grande do Sul**, 2009.
- SILVA, J. C. M. **Preparação e caracterização de catalisadores mesoporosos modificados tipo MCM-41**. 2009. 59p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

STEFANIS, A.; KACIULIS, S.; PANDOLFI L. Preparation and characterization of Fe-MCM-41 catalysts employed in the degradation of plastic materials. **Microporous and Mesoporous Materials** 99, 140-148, 2007.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W.F. Processos Oxidativos Avançados - Conceitos Teóricos. **Caderno Temático** 3, 2004.