SÍNTESE DE ESPUMA VÍTREA COM ÓXIDO DE ZINCO IMOBILIZADO PARA FOTODEGRADAÇÃO DE ALIZARINA S EM SOLUÇÃO AQUOSA

SYNTHESIS OF FOAM GLASS WITH IMMOBILIZED ZINC OXIDE FOR PHOTODEGRADATION OF ALIZARIN S IN AQUEOUS SOLUTION

RANGEL, Eduarda Medran¹; CARVALHO, Caroline de Oliveira¹; ARSAND, Daniel Ricardo*¹

¹ O Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense, Praça 20 de setembro, 455, CEP 96.015-360, Pelotas – RS, Brasil. Programa de Pós-graduação em Eng.^a e Ciências Ambientais. (fone: +55 53 2123 1000)

* *Autor correspondente*
e-mail: danielarsand@pelotas.ifsul.edu.br

Received 02 August 2017; accepted 21 September 2017

RESUMO

O tratamento de efluentes é primordial para a manutenção da qualidade dos recursos hídricos. Dentre os tratamentos utilizados, a fotodegradação vem ganhando destaque. Apesar de promissora, a separação/recuperação dos fotocatalisadores em suspensão é laboriosa e de alto custo. Ainda, a disposição incorreta de resíduos gera preocupação, como exemplo, tem-se o vidro oriundo de lâmpadas fluorescentes, que apresenta difícil destinação e recuperação. Diante deste contexto, esse trabalho teve como objetivo sintetizar espuma vítrea como substrato para o catalisador (ZnO) a partir de resíduos de vidro de lâmpadas fluorescentes e CaCO₃ como agente espumante, observando a eficiência deste material na fotodegradação do corante Alizarina S em solução aquosa. Para a obtenção da espuma vítrea catalisadora, foi feita a caracterização do vidro e do agente espumante, seguida pela sua formulação, conformação e queima. Por fim, os testes de fotodegradação do corante foram feitos. Os resultados permitem concluir que as espumas vítreas mostram grande potencial como suporte para o ZnO em técnicas fotodegradativas catalisadas, apresentando resultados semelhantes quando comparadas com ZnO em suspensão. Vale destacar que o material produzido reduz o impacto ambiental causado pela destinação incorreta de lâmpadas fluorescentes e soluciona um problema no processo de tratamento de efluentes.

Palavras-chave: *Corante, lâmpada fluorescente, resíduos, ZnO, suporte.*

ABSTRACT

The treatment of effluents is essential for the maintenance of the quality of water resources. Among the treatments used, photodegradation is on the rise. Although it is promising, the separation/recovery of photocatalysts in suspension is laborious and costly. In addition, the incorrect disposition of residues causes concern, for example, the glass originated from fluorescent lamps, which presents difficult destination and recovery. In this context, the objective of this work was to synthesize foam glass as substrate for the catalyst (ZnO), from glass residues of fluorescent lamps applying CaCO₃ as foaming agent, observing the efficiency of this material in the photodegradation of Alizarin S dye in aqueous solution. To obtain the catalyst foam glass, the characterization was made on the glass and in the foaming agent, followed by its formulation, conformation and burning. Finally, the dye photodegradation tests were done. The results allow to conclude that the foam glass show a great potential as a support for ZnO in catalyzed photodegradation techniques, presenting very similar results when compared to suspended ZnO. It is worth mentioning that the material produced reduces the environmental impact caused by incorrect allocation of fluorescent lamps and solves a problem in the effluent treatment process.

Keywords: *Dyes, fluorescent lamp, waste, ZnO, support.*

INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta uma das maiores economias do seu continente e gera, com população de 204 milhões de habitantes, mais de 208.000 toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) por dia (Luz *et al.*, 2015). A média de geração *per capita* é de 1,15 Kg de RSU hab⁻¹ dia⁻¹ (Campos, 2014) e os custos médios de disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros varia de U\$8,80 ton⁻¹ nos aterros controlados pelo município para U\$35,10 ton⁻¹ em aterros privados (FEAM, 2012). Entre os resíduos gerados, estão aqueles advindos de lâmpadas fluorescentes, que podem resultar na contaminação do ambiente com mercúrio (Viererbl, 2015), metal que pode permanecer biodisponível por vários anos em diversos compartimentos ambientais e causar diversos danos a seres vivos (Tan e Li, 2014). Anualmente, em torno de 100 milhões de lâmpadas fluorescentes são consumidas no Brasil e 94% são descartadas em aterros sanitários sem as devidas precauções (Bacila, 2012). Nesse sentido, é de grande interesse o desenvolvimento de novas tecnologias e/ou novos materiais usando como matéria prima estes resíduos, minimizando impactos ambientais.

Os resíduos de vidro podem ser utilizados como agregado para cimento Portland e concreto asfáltico (Pokony *et al.*, 2008) bem como na produção de espumas vítreas (Souza *et al.*, 2017), material poroso, isolante térmico e acústico com paredes finas de células individuais preenchidas com fase gasosa (Pokorny *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2014). Desta forma, os resíduos de lâmpada fluorescente podem ser atraentes na fabricação de espumas vítreas, dando finalidade a este tipo de resíduo, mitigando impactos ambientais negativos.

Águas residuais geradas em indústrias também são motivo de grande preocupação ambiental e as indústrias têxteis se destacam pelo consumo intenso de água e de corantes que resultam na geração de efluentes com elevado nível de coloração (Kiliç, 2007). Dentre esses corantes figura o Vermelho de Alizarina (1,2-dihidroxiantraquina-3-sulfonato de sódio), um corante solúvel em água, que tem sido amplamente utilizado em indústrias têxteis como um agente de coloração (Fig. 1) e sua liberação sem os devidos tratamentos de efluentes perturba o ecossistema e constitui uma ameaça

direta para os seres humanos (Kansal *et al.*, 2013). Esse tipo de poluente vem chamando a atenção devido sua estrutura complexa de anéis aromáticos que proporcionam elevada estabilidade óptica e físico-química, sendo considerado um poluente recalcitrante e persistente (Fu *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2011) e, portanto, técnicas que removam e/ou degradem este composto são necessárias.

Figura 1. Estrutura molecular da Alizarina S.

A fotocatalise, técnica avançada de oxidação (TAO), se mostra como opção para o tratamento de efluentes têxteis (Ribeiro, 2016). Uma das formas de aplicação de catalisadores é seu uso em suspensão. Entretanto, o uso nesta forma traz a necessidade de uma etapa de separação, podendo ser filtração (Khaoulani *et al.*, 2015), nanofiltração (Mondal e De, 2016), microfiltração (Xi, 2001) ou mesmo centrifugação (Buddee, 2011), que são processos caros e morosos. Entre os fotocatalisadores mais difundidos está o dióxido de titânio (TiO₂). Desde 1993, a ideia da utilização de um fotocatalisador imobilizado sobre um suporte inerte começou a ser investigada (Kim e Park, 2006). Vários estudos e suportes para fotocatalisadores vem sendo propostos: zeólitas (Karimi-Shamsabadi e Nezamzadeh-Ejhieh, 2016), polímeros (Zhang *et al.*, 2009), sílica (Shen *et al.*, 2011), nitreto de carbono gráfico (Zheng *et al.*, 2016), carvão ativado (Muthirulan *et al.*, 2013), fibra de vidro (Pham e Lee, 2015), entre outros.

Neste contexto o objetivo deste trabalho foi sintetizar espuma vítrea com propriedades fotodegradativas utilizando óxido de zinco (ZnO) como agente catalisador utilizando como matéria prima resíduos de vidro de lâmpadas fluorescentes. A eficiência da espuma vítrea fotodegradativas foi avaliada através da degradação do corante Alizarina S em solução aquosa, dando ao material uso aplicado no tratamento de efluentes de indústrias têxteis. Os autores não encontraram na literatura material com esta composição e finalidade, dando aos

resultados carácter de inovação no tratamento fotodegradativo. ZnO.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido segundo as etapas apresentadas na Figura 2.

Figura 2. Fluxograma da metodologia utilizada para a síntese de espuma vítrea com ZnO impregnado e experimentos de fotodegradação.

2.1. Matérias-primas e caracterização

Para a produção das espumas vítreas foi utilizado vidro de resíduo de lâmpada fluorescente descontaminado (Recilux, Canoas, Brasil), moído em moinho de bolas e peneirado em peneiras #100; como agente espumante, foi utilizado carbonato de cálcio sintético (Dinâmica, 99% de pureza); e ZnO P.A. (Vetec) foi usado como catalisador.

A composição química do vidro e do agente espumante foi determinada por fluorescência de raios-X com auxílio de equipamento Shimadzu, modelo XRF1800. A distribuição granulométrica do vidro e do carbonato de cálcio foi avaliada por granulometria a laser em granulômetro Cilas, modelo 1064.

2.2. Produção da espuma vítrea fotodegradativa – EVF

Os corpos de prova (CPs) de espuma vítrea foram confeccionados com 5% (m m^{-1}) de agente espumante (CaCO_3) e 10% (m m^{-1}) de

A formulação foi homogeneizada e umidificada com água destilada e deionizada; como ligante foi usado álcool polivinílico (PVA) P.A. (Vetec); as massas foram granuladas em peneira 20 ABNT (abertura 850 μm) para serem, então, conformadas. As conformações foram feitas em prensa uniaxial manual marca Ribeiro, modelo RP0003, com pressão de 40 MPa, em matriz de aço de dimensões 50 mm de diâmetro.

Após a conformação, as peças foram secas em duas etapas: a primeira ao ar livre e temperatura ambiente por 24 h; e a segunda em estufa com temperatura controlada de $100 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 h. Após a secagem, as peças foram calcinadas a 850°C com taxa de aquecimento de 150°C h^{-1} e tempo de patamar de 30 minutos em forno tipo mufla, marca Pechini, modelo FL 1300.

2.3. Teste de degradação fotocatalítica

Os experimentos de fotodegradação foram feitos com reator fotocatalítico tipo *homemade* com capacidade volumétrica de 600 mL de vidro transparente, revestido externamente com alumínio, assistido com fonte de radiação UV-C com 6 W de potência (Figura 3).

Três tipos de experimentos foram feitos para identificar e comparar a fotoatividade da espuma vítrea: fotólise - somente radiação UV-C; fotodegradação heterogênea com catalisador em suspensão $0,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ ZnO}$; e fotodegradação utilizando EVF.

Em todos os experimentos foram usados 0,5 L de solução contendo Alizarina S (Vetec) 1 mg L^{-1} em pH 4, ajustado com solução de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, conforme Costa e Prado (2009) e Alver *et al.* (2017). Amostras foram coletadas nos tempos: 0; 10; 60; e 120 minutos e estocadas na ausência de luz a $4 \pm 1^\circ\text{C}$ até procedimentos analíticos para determinação da concentração do corante. Os procedimentos analíticos foram feitos com o auxílio de espectrofotômetro UV-VIS, marca Bioespectro modelo 220B. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Figura 3. Reator fotocatalítico: 1) Fonte de radiação UV-C; 2) Solução de trabalho; 3) EVF, nos experimentos usando ZnO suportado; 4) Barra de agitação magnética; e 5) Agitador magnético.

As eficiências foram calculadas em termos de degradação do corante (Equação 1).

$$\text{Eficiência(\%)} = \frac{C_f - C_o}{C_o} \times 100 \quad (\text{Eq.1})$$

onde: C_f (mg L^{-1}) é a concentração final e C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial do corante na solução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1. Caracterização das matérias-primas

Os resultados da composição do vidro e de carbonato de cálcio obtidos por fluorescência de raio-X estão explicitados na Tabela 1.

Pode-se observar na Tabela 1 que o vidro utilizado é majoritariamente composto por SiO_2 , CaO e Na_2O , típico vidro sodo-cálcico. No entanto, o carbonato de cálcio possui CaO , SrO e P_2O_5 , revelando menor concentração do que o divulgado pela embalagem (99%). A composição química mostra que o vidro possui as características necessárias para produção de espuma vítrea, já que sua composição química deve possuir uma quantidade apropriada de

agentes vitrificantes (SiO_2 , Al_2O_3), fundentes (Na_2O , K_2O) e estabilizadores (CaO , MgO , ZnO , PbO) que contribuem diferentemente na formação da estrutura vítrea final (Scarinci, 2000).

Os resultados da análise granulométrica do vidro e do agente espumante estão apresentados na Tabela 2.

A influência da granulometria do vidro sodo-cálcico no processo de espumação da espuma vítrea pode ocorrer tanto pelo fenômeno de liberação de CO_2 do carbonato de cálcio quanto no processo de formação de fase vítrea. Partículas maiores apresentam menor reatividade. König *et al.* (2016) afirmam que o tamanho máximo da partícula de vidro e do agente espumante, para uma boa formação da espuma vítrea com baixa densidade, é de $163 \mu\text{m}$ (D_{90}) e $27 \mu\text{m}$ (D_{90}), respectivamente. Assim, os resultados confirmam o uso do vidro de lâmpada fluorescente e do CaCO_3 utilizados neste trabalho com as características necessárias para o produto: espuma vítrea contendo ZnO como agente catalisador.

3.2. Teste de degradação fotodegradativa

A Figura 4 apresenta os resultados dos experimentos de fotodegradações do corante Alizarina S somente radiação UV (fotólise); com ZnO em suspensão; e com o uso de ZnO sinterizado em espuma vítrea (EVF).

Figura 4. Variação da concentração do corante Alizarina S nos experimentos de fotodegradação: somente radiação UV-C; ZnO em suspensão; e uso da EVF, em função do tempo.

Utilizando-se ZnO em suspensão, obteve-se 25,37% de degradação do corante Alizarina S em 120 minutos de experimento. Muthirulan *et al.* (2013) analisaram a degradação do corante em experimentos semelhantes e alcançaram 98% de degradação, entretanto, usando fonte de radiação com potência superior a 60 vezes (400 W). Para o experimento utilizando o ZnO imobilizado na espuma vítrea, a eficiência na degradação foi semelhante: 23,2%, mesmo usando uma massa de catalisador superior. Atribui-se ao relativo menor rendimento à diminuição da área de contato entre o corante e o catalisador imobilizado. Este comportamento já foi evidenciado por outros autores (Lei *et al.*, 2012).

A fonte de radiação UV-C sem a presença de catalisador não apresentou atividade fotolítica na degradação de Alizarina S: a diferença entre os resultados obtidos não foi significativa considerando o desvio padrão. Desta forma, os resultados obtidos trazem uma nova perspectiva ao uso de fotodegradação catalítica usando catalisador suportado no tratamento de efluentes têxteis. Os valores obtidos de fotodegradação usando EVF mostra resultados de degradação de Alizarina S compatíveis aos resultados obtidos com ZnO em suspensão com a vantagem de eliminar um dos principais problemas de processos fotodegradativos: a etapa de remoção do catalisador do meio, que onera processos e os torna morosos. Desta forma, a EVF se mostra um material inovador, dando aos resíduos de lâmpadas fluorescentes alternativa de produção material tecnológico com aplicação direta no tratamento de efluentes têxteis.

CONCLUSÕES:

Os resultados mostram que espuma vítrea fotodegradativa (EVF) é material de baixo custo, ambientalmente amigável, e tem potencial para ser utilizada em sistemas de tratamento fotodegradativos de efluentes contendo Alizarina S como contaminante.

Em termos de eficiência, a EVF apresentou resultados semelhantes aos obtidos com ZnO em suspensão com a vantagens de não exigir etapa de remoção do catalisador em suspensão; de ser menos laborioso; de ser menos oneroso e moroso, características desejadas em tratamentos de efluentes. Ainda, a utilização de resíduos de vidro de lâmpadas

fluorescentes na produção de EVF dá melhor destino a estes resíduos e agrega valor ao material, fazendo da EVF um material ambientalmente amigável.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem o Instituto Federal Sul-rio-grandense (IFSul) *campus* Pelotas pelo suporte financeiro para este projeto.

REFERÊNCIAS:

1. Luz, F. C.; Rocha, M. H.; Lora, E. E. S.; Venturini, O. J.; Andrade, R. V.; Leme, M. M. V.; del Olmo, O. A. *Energy Convers. Manag.* **2015**, 103, 321–337.
2. Campos, H. K. T. *Resour. Conserv. Recycl.* **2014**, 85, 130–138.
3. FEAM. Aproveitamento Energético De Resíduos Sólidos Urbanos: Guia; 2012.
4. Viererbl, L.; Vinš, M.; Lahodová, Z.; Fuksa, A.; Kučera, J.; Kolečka, M.; Voljanskij, A. *Radiat. Phys. Chem.* **2015**, 116, 56–59.
5. Tan, Q.; Li, J. J. *Clean. Prod.* **2014**, 81 (August), 227–233.
6. BACILA, D. M. Ms. *Dissertation.* **2012** – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
7. Pokorny, a.; Vicenzi, J.; Bergmann, C. P. *Cerâmica* **2008**, 54 (329), 97–102.
8. Souza, M.T.; Maia, B.G.O.; Teixeira, L.B.; Oliveira, A.P.N de. *Process Safety and Environmental Protection.* **2017**, 111, 60-64.
9. Pokorny, A.; Vicenzi, J.; Pérez Bergmann, C. *Waste Manag. Res.* **2011**, 29 (2), 172–179.
10. Wang, H.; Feng, K.; Zhou, Y.; Sun, Q.; Shi, H. *Mater. Lett.* **2014**, 132, 176–178.
11. Kiliç, N. K.; Nielsen, J. L.; Yuce, M.; Dunmez, G. *Chemosphere* **2007**, 67 (4), 826–831.
12. Kansal, S. K.; Lamba, R.; Mehta, S. K.; Umar, A. *Mater. Lett.* **2013**, 106, 385–389.
13. Fu, F.; Gao, Z.; Gao, L.; Li, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50 (16), 9712–9717.

14. Sun, J.; Lu, H.; Du, L.; Lin, H.; Li, H. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257 (15), 6667–6671.
15. Ribeiro C. S. Ms. Dissertation, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **2016**.
16. Khaoulani, S.; Chaker, H.; Cadet, C.; Bychkov, E.; Cherif, L.; Bengueddach, A.; Fourmentin, S. *Comptes Rendus Chim.* 2015, 18 (1), 23–31.
17. Mondal, M.; De, S. *Chem. Eng. J.* **2016**, 285, 304–318.
18. Xi, W.; Geissen, S. U. *Water Res.* 2001, 35 (5), 1256–1262.
19. Buddee, S.; Wongnawa, S.; Sirimahachai, U.; Puetpaibool, W. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 126 (1–2), 167–177.
20. Kim, D. S.; Park, Y. S. *Chem. Eng. J.* **2006**, 116 (2), 133–137.
21. Karimi-Shamsabadi, M.; Nezamzadeh-Ejhieh, A. J. *Mol. Catal. A Chem.* **2016**, 418–419, 103–114.
22. Zhang, Y.; Wei, S.; Zhang, H.; Liu, S.; Nawaz, F.; Xiao, F. S. J. *Colloid Interface Sci.* **2009**, 339 (2), 434–438.
23. Shen, Z. Y.; Li, L. Y.; Li, Y.; Wang, C. C. J. *Colloid Interface Sci.* **2011**, 354 (1), 196–201.
24. Zheng, Y.; Zhang, Z.; Li, C. J. *Mol. Catal. A Chem.* **2016**, 423, 463–471.
25. Muthirulan, P.; Meenakshisundararam, M.; Kannan, N. J. *Adv. Res.* **2013**, 4 (6), 479–484.
26. Pham, T. D.; Lee, B. K. J. *Photochem. Photobiol. A Chem.* **2015**, 307–308 (April), 16–22.
27. Costa, L. L.; Prado, A. G. S. J. *Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, 201 (1), 45–49.
28. Alver, E.; Bulut, M.; Metin, A. Ü.; Çiftçi, H. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, 171, 132–138.
29. Scarinci, G.; Brusatin, G.; Barbieri, L.; Corradi, A.; Lancellotti, I.; Colombo, P.; Hreglich, S.; Dall'Igna, R. J. *Eur. Ceram. Soc.* **2000**, 20 (14–15), 2485–2490.
30. König, J.; Petersen, R. R.; Yue, Y. J. *Non. Cryst. Solids* **2016**, 447, 190–197.
31. Lei, P.; Wang, F.; Gao, X.; Ding, Y.; Zhang, S.; Zhao, J.; Liu, S.; Yang, M. J. *Hazard. Mater.* **2012**, 227–228, 185–194.

Tabela 1. Composição química do resíduo de vidro da lâmpada fluorescente (RVLF) e do carbonato de cálcio sintético (CaCO₃).

RVLF		CaCO ₃	
Óxidos	Concentração (%)	Óxidos	Concentração (%)
SiO ₂	76,4379	CaO	95,9811
CaO	11,6180	SrO	1,2903
Na ₂ O	2,4522	P ₂ O ₅	1,2422
Al ₂ O ₃	1,9427	SiO ₂	0,4414
K ₂ O	1,8625	SO ₃	0,4132
PbO	1,0544	Fe ₂ O ₃	0,2993
BaO	1,0237	Cl	0,2073
MgO	0,9096	Al ₂ O ₃	0,1252
P ₂ O ₅	0,8658	-	-
Fe ₂ O ₃	0,8260	-	-
SO ₃	0,3958	-	-
Y ₂ O ₃	0,2617	-	-
SrO	0,2524	-	-
ZrO ₂	0,0974	-	-

Tabela 2. Valores da análise granulométrica das matérias-primas utilizadas.

Matéria-prima	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D _{médio} (μm)
Vidro #100	8,67	70,52	150,80	77,45
Carbonato de cálcio	1,11	2,19	4,13	2,43