



Degradação do efluente do tingimento de peles de peixe na presença de Fe^{+2} em solução e Nb_2O_5 suportado em zeólitas NaA e NaX

Degradation of the fish skins dyeing wastewater in the presence of Fe^{+2} in solution and Nb_2O_5 supported on NaA and NaX zeolites

Veronice Slusarski-Santana¹

Talita M.P. Schmidt²

Fernanda F. Brites-Nóbrega³

Amanda A.F. Caldato⁴

Edson Sales-Jr⁵

Mara H.N. Olsen-Scaliante⁶

Nádia R.C. Fernandes-Machado⁷

Resumo: A necessidade de se dar um destino adequado às peles, subproduto do processo de filetagem, motivou o desenvolvimento do processo de curtimento de peles de peixe. Este processo consome grande quantidade de água e conseqüentemente, gera volumes elevados de efluentes líquidos, os quais devem ser tratados adequadamente. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da presença de Fe^{+2} em solução na degradação do efluente da etapa de tingimento de peles de peixe por fotocatalise usando Nb_2O_5 suportado em zeólitas NaX e NaA. Catalisadores suportados com 5 e 10% (% mássica) de Nb_2O_5 foram preparados pelo método da impregnação úmida e caracterizados por análise textural, DRX e espectroscopia fotoacústica. Os testes consistiram em irradiar 300 mL do efluente com ou sem 1 g L^{-1} do catalisador durante 3, 6 e 10 h na presença de 40 mg de Fe^{+2} em solução. Os resultados mostraram redução na turbidez do efluente e aumento significativo na

¹ UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná

² UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná

³ UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

⁴ UEM – Universidade Estadual de Maringá

⁵ UEM – Universidade Estadual de Maringá

⁶ UEM – Universidade Estadual de Maringá

⁷ UEM – Universidade Estadual de Maringá

condutividade elétrica em todos os tempos reacionais avaliados, indicando a mineralização do efluente. A presença de íons Fe^{+2} apresentou efeito positivo, aumentando a eficiência de ambos os processos avaliados (com e sem catalisador). A descoloração aumentou com o tempo reacional e 100, 98 e 96% de descoloração foram obtidos com os sistemas $\text{UV}+\text{Fe}^{+2}$, $\text{UV}+10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}+\text{Fe}^{+2}$ e $\text{UV}+10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaA}+\text{Fe}^{+2}$, respectivamente, após 10 h de irradiação.

Palavras-chave: Fotocatálise, catalisadores suportados, descoloração.

Abstract: The need to give a suitable destination for skins, filleting byproduct, motivated the development of the fish skins tanning process. This process consumes large amounts of water and consequently, generates an enormous sum of wastewater which should be treated appropriately. Thus, the aim of this study was to evaluate the effect of Fe^{+2} in solution on the degradation of the effluent from fish skins dyeing process by photocatalysis using Nb_2O_5 supported on NaA and NaX zeolites. Supported catalysts with 5 and 10% (%w) of Nb_2O_5 were prepared by wet impregnation method and characterized by textural analysis, XRD and photoacoustic spectroscopy. The tests were done irradiating 300 mL of the effluent with or without 1 g L^{-1} of catalyst during 3, 6 and 10 h in the presence of 40 mg Fe^{+2} , in solution. The results showed that the turbidity was reduced and the conductivity increased significantly in all the evaluated reaction times, indicating the mineralization of the effluent. The presence of Fe^{+2} ions had a positive effect, increasing the efficiency of both processes evaluated (with or without catalyst). The discoloration increased with reaction time and 100, 98 and 96% of discoloration were obtained using $\text{UV}+\text{Fe}^{+2}$, $\text{UV}+10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}+\text{Fe}^{+2}$ and $\text{UV}+10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaA}+\text{Fe}^{+2}$ systems, respectively, after 10 h irradiation.

Keywords: Photocatalysis, supported catalysts, discoloration.

1. Introdução

A aquicultura é uma das atividades agropecuárias que tem se destacado nos últimos anos, no Brasil, e acredita-se que o seu crescimento se mantenha ainda por certo período. Segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, 2013), o Brasil é o segundo maior produtor de peixes da América Latina e Caribe, com um crescimento rápido na produção de peixes de cativeiro (629.300 tons em 2011), representando 44% da produção total de peixes.

Como grande parte dos peixes produzidos tem sido comercializada na forma de filé, surge a necessidade, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, de se dar um destino adequado a todos os resíduos (cabeças, peles, vísceras, carcaças e escamas) gerados após o processo de filetagem dos peixes. Dentre estes resíduos, a pele é o principal subproduto, uma vez que ela corresponde a 10% dos resíduos e 5-8% do peso do peixe (Lim *et al.*, 2003; Vieira *et al.*, 2008).

O processo de curtimento de peles de peixe transforma a pele em um material inerte (couro ou pele processada). O couro é um produto nobre de alta qualidade, resistente, de difícil imitação e de fácil produção em pequena escala. Esse couro pode ser utilizado na confecção de bolsas, vestuários, calçados, bijuterias, acessórios, entre outros. No caso do curtimento de peles de tilápia-do-Nilo (*Oreochromis niloticus*), as peles são submetidas a três operações essenciais: ribeira (que envolve as etapas de remolho, caleiro, desencalagem, desengraxe e purga), curtimento (engloba as etapas de píquê e curtimento) e acabamento (cujas etapas são: neutralização, recurtimento, tingimento, engraxe e acabamento final) ao longo de todo o processo (Souza, 2004; Farenzena *et al.*, 2005; Maluf *et al.*, 2010; Vidotti *et al.*, 2011). Esse processo é desenvolvido em bateladas (cada etapa é uma batelada), consumindo grande quantidade de água e conseqüentemente, gerando elevado volume de efluentes líquidos, altamente contaminados.

Nas etapas de recurtimento e tingimento das peles de peixe, às peles são adicionados água, tanino vegetal e/ou sintético (usado como agente curtente), corante e ácido fórmico (usado para fixação da cor), gerando um efluente com intensa cor e elevada demanda química de oxigênio (DQO), o qual necessita ser tratado (Vidotti *et al.*, 2011).

A conscientização sobre os efeitos nocivos da descarga de resíduos sólidos e líquidos no ambiente, bem como o desenvolvimento de novos métodos de tratamento, tornaram-se necessários (De Brites-Nóbrega *et al.*, 2013), devido à implementação de leis ambientais mais rigorosas visando a gestão ambiental e ao fato dos corantes serem detectados visualmente, mesmo presentes em pequenas concentrações após os tratamentos tradicionais. Entre os métodos alternativos de tratamento, a fotocatalise heterogênea tem se destacado por proporcionar a mineralização dos poluentes, convertendo-os em H₂O, CO₂ e sais minerais (Prado, 2003).

Vários semicondutores são utilizados nos processos fotocatalíticos, entre eles: TiO₂, ZnO, CdS, SnO₂, WO₃ e Fe₂O₃. No entanto, dentre estes semicondutores, o TiO₂ e ZnO são os mais usados (Fernandes-Machado; Santana, 2005; Peralta-Zamora *et al.*, 1998). Porém nas últimas duas décadas, pesquisadores vêm estudando o uso do Nb₂O₅ como fotocatalisador, o qual pode ser utilizado puro

ou dopado, em suspensão ou imobilizado, devido ao fato deste apresentar características similares às do TiO_2 e ZnO , como por exemplo a energia de "*band gap*" (Prado *et al.*, 2008; Rezende *et al.*, 2012; Santana *et al.*, 2010; Santana; Fernandes-Machado, 2008; Subasri *et al.*, 2010; Torres *et al.*, 2006). Além disso, este estudo se faz necessário, uma vez que o Brasil possui 90% das reservas mundiais de nióbio (Alvarenga, 2013).

Os fotocatalisadores podem ser utilizados tanto dispersos em solução quanto imobilizados em uma matriz inerte (suporte). O uso de catalisadores suportados tem a vantagem da reutilização dos catalisadores e a redução do custo com a separação do catalisador do efluente após o processo (De Brites-Nóbrega *et al.*, 2013; Merg *et al.*, 2010). Dentre os diferentes tipos de suportes que podem ser utilizados, as zeólitas se destacam por apresentarem características como excelente capacidade de troca iônica e adsorção, considerável estabilidade térmica, elevada área superficial, estrutura única e sistema uniforme de poros e canais (Brites-Nóbrega *et al.*, 2015; Merg *et al.*, 2010).

A atividade fotocatalítica de catalisadores suportados em zeólitas foi avaliada na degradação de inúmeros tipos de poluentes, dentre eles: antibióticos (Kanakaraju *et al.*, 2015; Maraschi *et al.*, 2014), corantes (Brites-Nóbrega *et al.*, 2015; Merg *et al.*, 2010), tolueno (Amereh; Afshar, 2010; Takeuchi *et al.*, 2012) e vinhaça (Padilha *et al.*, 2013), porém ainda não houve um estudo sobre a degradação fotocatalítica do efluente do tingimento de peles de peixe, apesar da existência de trabalhos sobre o tratamento biológico (Chowdhry *et al.*, 2010; Lim *et al.*, 2003) e com microalgas (Riaño *et al.*, 2011) de efluentes gerados no processo de filetagem dos peixes.

Portanto, como pesquisas sobre o tratamento do efluente gerado no processo de curtimento de peles de peixe são escassas (Vidotti *et al.*, 2011; Vieira *et al.*, 2008) e a adição de íons Fe^{+2} foi avaliada apenas nos processos Fenton e foto-Fenton (Módenes *et al.*, 2012; Saien *et al.*, 2011), sendo que no processo fotocatalítico, apenas o efeito da adição de Fe^{+3} foi estudado (Andreozzi *et al.*, 2011; Baran *et al.*, 2009; Vamathevan *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2011), o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da presença de Fe^{+2} na degradação do efluente gerado na etapa de tingimento de peles de peixe por fotocatalise, utilizando catalisadores de Nb_2O_5 suportados em zeólitas NaA e NaX.

2. Materiais e métodos

2.1 Efluente

O processo de curtimento de peles de peixe é desenvolvido nos Laboratórios do Grupo de Estudo de Manejo na Aquicultura (GEMAQ-UNIOESTE) e considerado ecológico por utilizar tanino vegetal como agente curtente ao invés de sais de cromo, altamente tóxico, e é dividido em várias etapas, como pode ser observado no esquema apresentado na Figura 1. O efluente tratado neste estudo foi o Efluente 8, gerado nas etapas de recurtimento e tingimento, o qual foi coletado e preservado de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005).

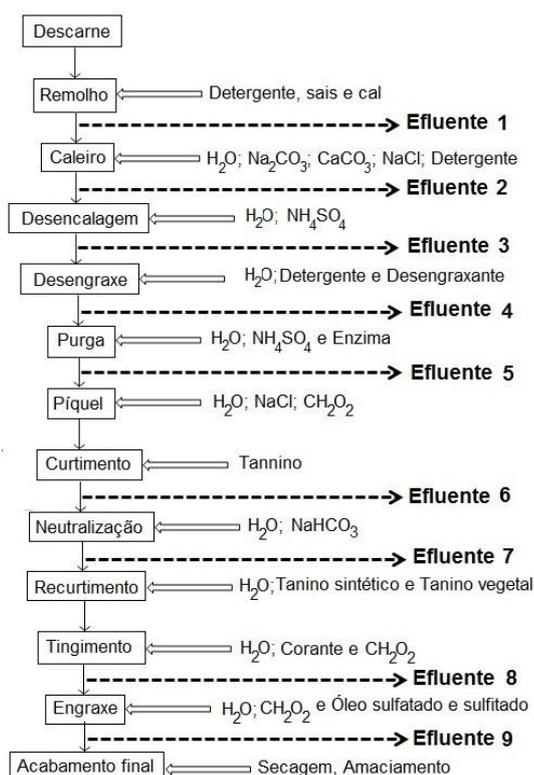


Figura 1. Esquema das etapas do processo de curtimento de peles de peixe. (Fonte: Adaptação de Maluf *et al.*, 2010).

Este efluente apresentava coloração avermelhada, devido à presença do corante *C.I. Acid Red 97* ($C_{32}H_{20}N_4Na_2O_8S_2$) da Kromática, e ácido fórmico que foi usado para fixação da cor, outro produto químico de difícil degradação. Momentos antes da realização dos testes, o efluente foi diluído em 1:10 para se ter a representação do efluente global do processo de curtimento de peles de peixe.

2.2 Preparação e caracterização dos catalisadores

Os catalisadores suportados (5% Nb_2O_5/NaX , 10% Nb_2O_5/NaX e 10% Nb_2O_5/NaA) foram preparados pelo método de impregnação úmida (Schmal, 2011), sendo utilizadas como suporte as zeólitas NaX (razão Si/Al de 1,33) e NaA (razão Si/Al de 1,03), ambas da Baylith - BAYER com 3 mm de diâmetro. Quantidade apropriada de ácido nióbbico (HY-340 CBMM com 76,2% de Nb_2O_5), para fornecer 5 ou 10% (% mássica) de Nb_2O_5 , foi dissolvida em solução ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) de ácido oxálico (Synth) a 70°C durante 24 h para produzir Nb^{+5} em solução. Esta solução foi adicionada à zeólita NaX (ou NaA), previamente seca a 100°C por 24 h. O solvente foi evaporado usando evaporador rotatório. Os materiais foram secos a 100°C por 24 h e calcinados a 500°C durante 5 h.

Os catalisadores suportados foram caracterizados por análise textural, difração de raios X (DRX) e espectroscopia fotoacústica. A análise textural foi realizada a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K usando o equipamento QuantaChrome Nova 1200, determinando-se área superficial específica (BET), volume total e diâmetro médio de poros.

Na análise de difração de raios X (DRX), utilizou-se o Difratorômetro de Raios X Bruker D8 Advance com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e filtro de Ni, sendo a cristalinidade avaliada em relação aos picos de maior intensidade da zeólita NaX (6, 7, 10, 15, 24, 27 e 31°) e da NaA (7, 10, 12,5, 24, 27 e 30°).

A análise de espectroscopia fotoacústica foi realizada em aparato montado no Departamento de Física da UEM, no qual a luz monocromática foi fornecida por uma lâmpada de xenon de 1000 W de potência (Oriel Corporation 68820) e um monocromador (Oriel Instruments 77250), sendo o feixe de luz modulado por um modulador mecânico (Stanford Research System SR540). Um microfone capacitivo de alta sensibilidade com 12 mm de diâmetro (Bruel & Kjaer modelo 2639) e um amplificador lock-in (EG & G 5110) foram usados para captação do sinal fotoacústico. O diâmetro fotoacústico foi obtido na frequência de modulação de 21 Hz na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm e a energia de “band gap” foi determinada a partir da função de Kubelka-Munk e Tauc plot.

2.3 Unidade reacional e testes fotocatalíticos

O aparato experimental consistia em vaso de vidro tipo PYREX (30 cm de diâmetro e 6,5 cm de altura) aberto para a atmosfera, sistema de ventilação ($T \approx 35^\circ\text{C}$) e radiação UV a partir de lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 250 W (EMPALUX), sem a cobertura de vidro, emitindo preferencialmente radiação UV, com máximos de absorção em 315, 360 e 429 nm, como pode ser observado no espectro de absorção da lâmpada apresentado na Figura 2. Esta lâmpada encontrava-se 17 cm acima da superfície do efluente e apresentava fluxo luminoso de 12.500 lm e eficiência luminosa de 50 lm W^{-1} . Dois reatores foram usados simultaneamente para realizar os testes em duplicata.

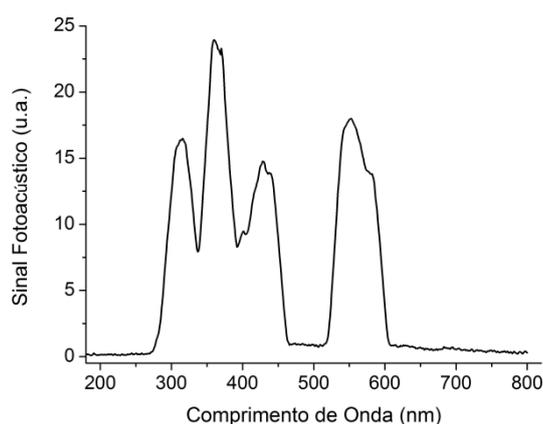


Figura 2. Espectro de absorção da lâmpada de vapor de mercúrio (250 W) sem a cobertura de vidro.

Os testes fotocatalíticos consistiram em irradiar 300 mL de efluente (diluído 1:10) contendo 1 g L^{-1} de catalisador durante diferentes tempos reacionais (3, 6 e 10 h). Testes sem catalisador também foram realizados para avaliar a fotólise, bem como testes na presença de 40 mg de Fe^{+2} em

solução (a partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FMAIA), com o objetivo de avaliar a influência do ferro, e testes combinando catalisador e íons ferrosos. Nos três tempos reacionais diferentes, amostras foram coletadas em intervalos regulares, centrifugadas a 3.000 rpm por 15 min e analisadas por espectrofotometria UV-Vis (Shimadzu UV-1800) a 507 nm (comprimento de onda de máxima absorção do corante *C.I. Acid Red 97*). A turbidez (turbidímetro Tecnal TB1000), condutividade elétrica (condutivímetro portátil mCA 150P) e pH (pHmetro digital Tecnal TEC-2) também foram medidos.

O percentual de descoloração foi calculado de acordo com a equação (1):

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (1)$$

Sendo C_{inicial} a concentração inicial do corante e C_{final} a concentração do corante após 3, 6 ou 10 h de irradiação. A concentração de corante foi determinada a partir de curva de calibração no comprimento de onda de 507 nm.

Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir-Hinshelwood que descreve simplificada as reações que ocorrem durante a degradação fotocatalítica na interface sólido-líquido. De acordo com este mecanismo, a velocidade da reação catalítica pode ser descrita conforme equação 2 (BRITES *et al.*, 2011):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot \theta = \frac{k_v \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (2)$$

Sendo k_v a constante de velocidade de reação ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), r a velocidade de descoloração do corante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), C a concentração do corante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e K a constante de equilíbrio de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Quando a concentração do corante for baixa ($< 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), a reação pode ser considerada de pseudo-primeira ordem (BRITES *et al.*, 2011), pois o valor de $K \cdot C$ do denominador da equação 2 será muito pequeno, então esta equação pode ser simplificada, conforme a equação 3:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_v \cdot K \cdot C = k_{ap} \cdot C \quad (3)$$

Integrando a equação 3, obtém-se a variação (decaimento exponencial) da concentração em relação ao tempo de irradiação (equação 4):

$$\frac{C}{C_{\text{inicial}}} = e^{-k_{ap} \cdot t} \quad (4)$$

Sendo que C_{inicial} é a concentração inicial do corante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C é a concentração do corante em função do tempo de irradiação ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), k_{ap} é a constante de velocidade aparente de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de irradiação (min).

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores

Os resultados da análise textural podem ser visualizados na Tabela 1 e mostraram que os catalisadores suportados em zeólita NaX apresentam área superficial específica muito maior que os catalisadores suportados na zeólita NaA. Isto se deve ao fato da zeólita NaA ser um material microporoso com canais muito pequenos (da ordem de 4 Å), reduzindo o acesso das moléculas de N₂ e levando a erros na técnica BET. Como as constantes C foram negativas, o método BET não é aplicável e/ou confiável, mas os valores calculados foram usados com o objetivo de se fazer uma análise qualitativa do efeito da impregnação do Nb₂O₅ na porosidade da zeólita NaA.

Inicialmente, a zeólita NaX apresentou isoterma do tipo I, característica de material microporoso. Após a impregnação do Nb₂O₅, a área superficial foi reduzida (31 a 52%), devido ao bloqueio parcial dos poros por pequenos clusters do óxido formados durante a calcinação, e os catalisadores Nb₂O₅/NaX passaram a exibir isotermas do tipo IV (materiais mesoporosos).

Tabela 1. Resultados da análise textural dos catalisadores.

Catalisadores	Área Superficial Específica (m ² g ⁻¹)	Volume Total de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro Médio de Poros (Å)
NaX	423,6	0,223	22,7
NaA	28,4	2,0x10 ⁻⁵	22,9
5%Nb ₂ O ₅ /NaX	201,3	0,110	22,0
10%Nb ₂ O ₅ /NaX	290,0	0,171	23,7
10%Nb ₂ O ₅ /NaA	8,5	1,0x10 ⁻⁵	21,6

Observa-se que a redução de área foi menos pronunciada no catalisador com 10% de fase ativa (31,5%), provavelmente devido à maior geração de porosidade nos cristalitos da fase ativa (Tabela 1).

Observou-se também, redução no volume total de poros dos catalisadores em relação ao suporte puro, porém não houve alteração no diâmetro médio de poros, permanecendo próximo do limite de classificação de mesoporos. O fato do diâmetro médio de poros não ter se alterado indica que o óxido foi impregnado em todas as faixas de tamanho de poros presentes, distribuindo-se igualmente em toda a superfície exposta.

A área superficial da zeólita NaA foi reduzida significativamente (70%) após a impregnação do Nb₂O₅ (Tabela 1).

Os catalisadores suportados e as zeólitas foram caracterizados por DRX e os difratogramas são apresentados na Figura 3. Os picos característicos das zeólitas foram identificados e os mesmos se mantiveram após a impregnação do Nb₂O₅. Entretanto, os picos do Nb₂O₅ (22,5, 28, 36,5 e 46°) não foram identificados, provavelmente porque suas partículas são muito pequenas (<20 nm) ou o Nb₂O₅ pode ainda encontrar-se na fase amorfa, ou não completamente cristalina, devido a uma interação óxido/suporte, uma vez que o Nb₂O₅ torna-se cristalino após calcinação a 500°C (Rajeshwar *et al.*, 2008).

Ao se avaliar a cristalinidade dos catalisadores em termos da intensidade dos picos de DRX, observa-se que os catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ apresentaram menor cristalinidade (70%) em comparação com o suporte NaX (100%), possivelmente pelo fato do óxido ter sido impregnado na superfície desta zeólita, enquanto que a impregnação do Nb_2O_5 na zeólita NaA ocorreu provavelmente no interior dos poros, o que ocasionou um leve deslocamento ($0,3^\circ$) dos picos do catalisador suportado em relação aos da zeólita pura e uma não redução da cristalinidade, na verdade, um aumento da intensidade dos picos (32%).

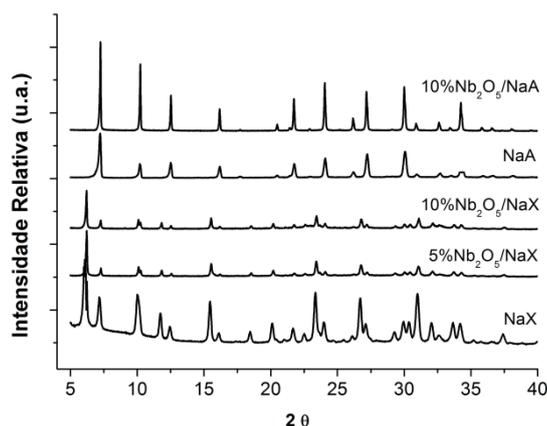


Figura 3. Difratogramas dos catalisadores suportados e das zeólitas.

Os espectros fotoacústicos e o valor da energia de “*band gap*” (E_g) dos catalisadores suportados podem ser visualizados na Figura 4. Observa-se que o catalisador $10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ apresentou o maior sinal fotoacústico na região entre 300 e 350 nm, com a menor energia de “*band gap*” entre os catalisadores preparados. Isto indica que este catalisador tem seu máximo de absorção a 359 nm, ou seja, pode ser ativado com radiação luminosa nesta faixa de comprimento de onda (radiação UV). Os demais catalisadores podem ser ativados em comprimentos de onda menores do espectro eletromagnético, 338 e 317 nm para $5\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ e $10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaA}$, respectivamente. Tal comportamento evidencia a diferença de interação entre o Nb_2O_5 e as zeólitas NaA e NaX, uma vez que o Nb_2O_5 puro apresenta E_g de 3,4 eV (365 nm) (Lopes *et al.*, 2015). Comparando estes resultados com o espectro de absorção da lâmpada (Figura 2), acredita-se que os catalisadores que terão uma melhor ativação e consequentemente, apresentarão os melhores resultados em termos de degradação de matéria orgânica serão $10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ e $10\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaA}$.

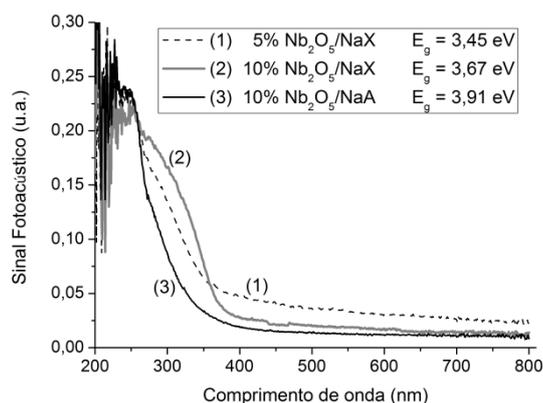


Figura 4. Espectros fotoacústicos dos catalisadores suportados.

3.2 Degradação fotocatalítica

O efluente da etapa de tingimento das peles de peixe (Efluente 8 – Figura 1), após a diluição 1:10 para se ter uma representação do efluente global, mostrou as seguintes características: pH de 3,5, turbidez de 6,6 NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez), condutividade elétrica de $545 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C e concentração do corante *C.I. Acid Red 97* de 23 mg L^{-1} .

Como todos os testes foram realizados em duplicata e a diferença entre eles ficou abaixo de 5%, todos os resultados apresentados a seguir são valores médios.

Inicialmente, foram realizados testes experimentais apenas com radiação UV (fotólise) e radiação UV juntamente com os catalisadores suportados (fotocatálise) durante 3 h e os resultados de turbidez, condutividade elétrica e descoloração são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da degradação do efluente após 3 h de irradiação.

Condição	Turbidez (NTU)	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Descoloração (%) ^a
Efluente Inicial	6,6	545	-
UV	4,6	630	9
UV+5%Nb ₂ O ₅ /NaX	6,1	887	12
UV+10%Nb ₂ O ₅ /NaX	6,3	883	15
UV+10%Nb ₂ O ₅ /NaA	6,0	726	13

^a Calculado pela Equação (4).

Pode-se observar que a redução na turbidez foi de 30% para a fotólise e de 4,5-9% para a fotocatalise (Tabela 2). Neste caso, a presença do catalisador teve um efeito negativo, provavelmente, apesar da centrifugação, os catalisadores geraram certa turbidez.

O aumento na condutividade elétrica foi maior após o tratamento por fotocatalise (33-63%) comparado à fotólise (16%), especialmente para os catalisadores suportados na zeólita NaX (63%), como pode ser visualizado na Tabela 2. Este comportamento ocorre porque possivelmente os catalisadores promoveram maior liberação de íons em solução pela quebra das moléculas de corante e ácido fórmico (Stylidi *et al.*, 2004). De acordo com a literatura (Mathews, 1988; Paschoal *et al.*, 2009), a formação de íons inorgânicos (observada pelo aumento da condutividade) é uma

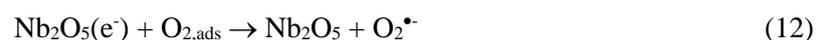
consequência da mineralização das estruturas orgânicas contendo heteroátomos durante a degradação do efluente.

Em relação à descoloração, observa-se, na Tabela 2, que a fotólise e a fotocatalise apresentaram praticamente a mesma eficiência (9-15%), com leve superioridade da fotocatalise, no entanto, esses processos têm mecanismos de degradação diferentes, o que levou a um aumento diferenciado na condutividade elétrica.

Na fotólise, a foto-oxidação do efluente pode ser devido à excitação eletrônica dos substratos orgânicos (moléculas presentes no efluente), na qual o substrato no estado excitado (SX^*) (equação 5) transfere elétrons para uma molécula receptora, usualmente o oxigênio molecular em solução, formando radicais catiônicos e aniônicos que são responsáveis pelas reações subsequentes (equação 6). O substrato também pode ser quebrado pela incidência de radiação (equação 7), formando os radicais R^\bullet e X^\bullet , os quais reagem com o oxigênio molecular dissolvido (equação 8) e então dão origem aos radicais orgânicos peróxilas (RO_2^\bullet) que podem levar à completa mineralização do substrato (Mourão *et al.*, 2009):



Na fotocatalise, o semicondutor (neste caso o Nb_2O_5) absorve um fóton de luz com energia superior à da sua “*band gap*” (distância entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC)) e um elétron é excitado da BV para a BC, formando um par elétron-lacuna (equação 9). A degradação do substrato ocorre quando o substrato adsorvido reage com a lacuna formada (h^+) (equação 10), ou a partir da formação dos radicais hidroxila ($\bullet OH$) (equação 11) e ânion superóxido (O_2^\bullet) (equação 12) que podem mineralizar o substrato (Mourão *et al.*, 2009):



Independente da condição experimental avaliada, não foi observada variação no pH do efluente após tratamento.

Como os resultados não foram satisfatórios em termos de descoloração e redução de turbidez, 40 mg de Fe^{+2} foram adicionados ao efluente com o objetivo de se avaliar o efeito do ferro na

degradação do efluente. Os testes foram desenvolvidos em diferentes tempos reacionais (3, 6 e 10 h). Nestes testes, também não houve variação de pH, o qual permaneceu em torno de 3,5.

Na Figura 5 são apresentados os resultados de turbidez e condutividade elétrica dos testes desenvolvidos com a adição de Fe^{+2} ao efluente. Como pode ser observado, houve significativa redução de turbidez, especialmente para a condição UV+ Fe^{+2} , independente do tempo reacional. Em relação aos testes fotocatalíticos, a redução de turbidez foi levemente maior para a condição 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaA}+\text{Fe}^{+2}$.

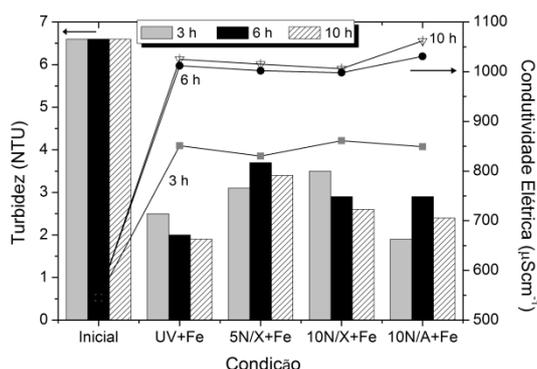


Figura 5. Resultados de turbidez e condutividade elétrica do efluente após tratamento nas diferentes condições experimentais avaliadas.

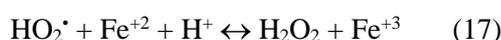
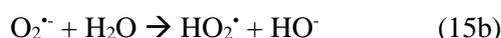
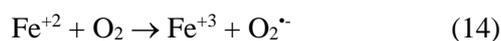
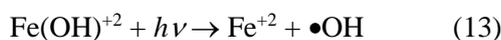
A condutividade elétrica aumentou em torno 57% após 3 h de irradiação e praticamente não houve diferença entre as condições experimentais avaliadas (Figura 5). Nos testes de 6 e 10 h, o aumento na condutividade foi de 85% tanto para o sistema UV+ Fe^{+2} quanto para 5 e 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}+\text{Fe}^{+2}$, valor superior aos apresentados na Tabela 2, sem a presença de ferro. O catalisador 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaA}$ novamente se mostrou levemente superior aos demais (aumento de 89 e 95% para 6 e 10 h, respectivamente). Estes resultados mostram que a presença de Fe^{+2} aumentou significativamente a eficiência dos processos fotoquímico e fotocatalítico, sem a formação de lodo já que visualmente não houve precipitação de sólidos em solução pela adição de ferro.

Os resultados de descoloração e as constantes de velocidade aparente de reação de pseudo-primeira ordem podem ser visualizados na Figura 6. Em relação ao ajuste cinético, os resultados experimentais se ajustaram bem ($R^2 > 0,95$) ao mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e a reação de descoloração se processou mais rapidamente na condição UV+ Fe^{+2} ($k_{\text{ap}} = 0,30 \text{ h}^{-1}$) comparada aos experimentos com catalisadores, que apresentaram praticamente os mesmos valores de k_{ap} (0,12 to $0,18 \text{ h}^{-1}$).

Observa-se, ainda, que a presença de Fe^{+2} favoreceu significativamente a descoloração (31-53% de descoloração após 3 h de irradiação); estes valores são maiores que os obtidos sem a adição de ferro (9-15%). A descoloração aumentou com o tempo reacional, atingindo praticamente 100% após 10 h de irradiação, exceto para 5% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}+\text{Fe}^{+2}$ (Figura 6).

De acordo com a literatura (Andreozzi *et al.*, 2011; Melo *et al.*, 2009; Quici; Litter, 2009; Vamathevan *et al.*, 2001), o efeito positivo dos íons ferrosos pode estar relacionado à formação de

mais radicais hidroxilas e superóxidos (equações 13 a 15), e/ou com a fotoredução do complexo Fe^{+3} à Fe^{+2} (equações 16 e 17) quando H_2O_2 é adicionado ou formado em solução em pH ácido (equações 17 e 18) e o consumo dos íons Fe^{+2} e Fe^{+3} neste ciclo (equação 17) continua quando a suspensão é irradiada.



De acordo com Spasiano *et al.* (2013), quando íons ferrosos são usados, há um período inicial de indução (fase lag) de ≈ 30 min que pode ser atribuído à formação de espécies Fe^{+3} ativas, que inicialmente não se encontravam em solução (equações 19 a 22). Este fato justifica a existência da reação descrita na equação (13) (Machulek Jr. *et al.*, 2009):

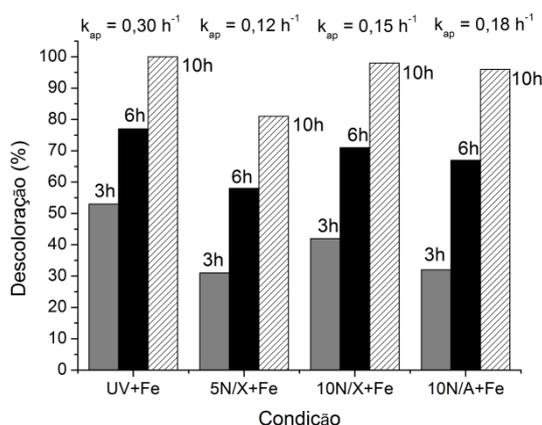


Figura 6. Descoloração do efluente e constante cinética de reação após 3, 6 e 10 h de irradiação na presença de Fe^{+2} .

Os resultados deste trabalho mostraram que a adição de Fe^{+2} (a partir de FeSO_4) ao efluente

do processo de curtimento de peles de peixe favoreceu a degradação deste efluente, apesar da literatura (Baran *et al.*, 2009; Machulek Jr. *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2011) apresentar resultados que indicam que a fotoatividade dos íons ferrosos pode ser desprezada e/ou que a presença destes íons prejudica a eficiência do processo de degradação. Essa redução na eficiência foi justificada pelos autores pelo fato dos íons ferrosos serem receptores dos radicais hidroxilas e pela formação de radicais inorgânicos menos reativos (por exemplo, $\text{SO}_4^{\bullet-}$), a partir do FeSO_4 usado como precursor do ferro.

Na Figura 7 são apresentados os espectros de absorção do efluente antes e após os tratamentos fotoquímico e fotocatalítico na presença de Fe^{+2} durante 10 h. Verifica-se que o pico de máxima absorção do corante a 507 nm quase desapareceu após emprego do sistema UV+ Fe^{+2} (100% de descoloração), resultado levemente superior ao do processo fotocatalítico (80-98% de descoloração).

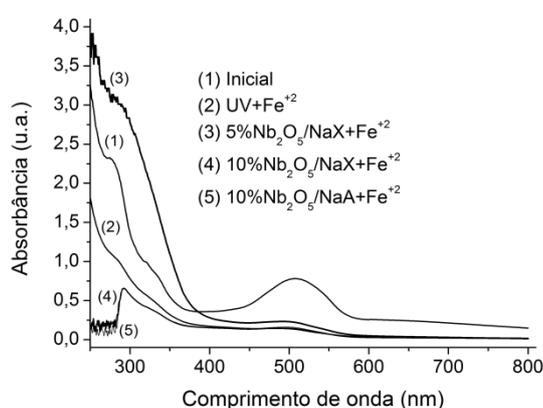


Figura 7. Espectros de absorção do efluente antes e após os tratamentos durante 10 h de irradiação na presença de Fe^{+2} .

Embora a combinação catalisador+ Fe^{+2} tenha sido quase tão eficiente quanto o sistema UV+ Fe^{+2} em relação à descoloração, o processo fotocatalítico com 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}+\text{Fe}^{+2}$ e 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaA}+\text{Fe}^{+2}$ foi capaz de degradar completamente os anéis aromáticos (≈ 300 nm) dos compostos orgânicos, mostrando-se o mais eficiente em relação à mineralização. Klementova e Zlamal (2013) também observaram que a mineralização do efluente foi maior após o tratamento fotocatalítico em comparação à fotólise. Esta diferença entre descoloração e mineralização está associada aos diferentes mecanismos de degradação da fotocatalise e fotólise (como descrito nas equações 5 a 12). Durante a fotodegradação do efluente empregando 5% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}+\text{Fe}^{+2}$, intermediários que absorvem na faixa de 300 nm foram formados, evidenciando uma menor eficiência deste catalisador.

Em relação ao teor de Nb_2O_5 suportados na zeólita NaX, pode-se observar um aumento na eficiência do processo em termos de descoloração (Figura 6) e turbidez (Figura 5) quando o teor de Nb_2O_5 passou de 5 para 10%.

A vantagem de se trabalhar com catalisadores suportados, além da facilidade de reutilização, está no fato de que a zeólita é um bom adsorvente, e esta característica aliada à fotoatividade do Nb_2O_5 gerou um efeito sinérgico positivo, resultando no aumento da eficiência fotocatalítica. No entanto, ocorreu uma interação distinta entre o Nb_2O_5 e as zeólitas NaA e NaX, apesar da maior descoloração ter sido obtida com o catalisador 10% Nb_2O_5 /NaX, a maior redução de turbidez e aumento na condutividade foram obtidos com o 10% Nb_2O_5 /NaA. A elevada atividade desses catalisadores confirma a hipótese levantada na caracterização dos catalisadores, que esses catalisadores seriam melhor ativados com o tipo de radiação usado neste trabalho.

4. Conclusão

Os resultados mostraram a possibilidade de tratamento do efluente do processo de curtimento de peles de peixe, especificamente o efluente gerado nas etapas de recurtimento e tingimento, por fotocatalise com radiação UV, na presença de Fe^{+2} em solução.

Após os experimentos em diferentes tempos de reação terem sido realizados, foram obtidas elevada descoloração, redução de turbidez e aumento na condutividade elétrica do efluente, indicando que uma boa mineralização ocorreu. O processo fotocatalítico foi efetivo para descolorir e degradar compostos aromáticos, principalmente usando 10% Nb_2O_5 /NaX e 10% Nb_2O_5 /NaA.

Os resultados mostraram que a adição de íons Fe^{+2} teve um efeito positivo, mesmo sem a adição de H_2O_2 , o que não é comum, aumentando a eficiência dos processos avaliados, decomposição fotoquímica e fotocatalise.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à CBMM pela amostra de Nb_2O_5 e à Fundação Araucária/SETI pelo suporte financeiro.

6. Referências

- ALVARENGA, D. 2013. 'Monopólio' brasileiro do nióbio gera cobiça mundial, controvérsia e mitos. G1 Globo.com, São Paulo, 09 Abr. 2013. Disponível em: <http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2013/04/monopolio-brasileiro-do-niobio-gera-cobica-mundial-controversia-e-mitos.html>. Acesso em: Julho de 2015.
- AMERESH, E. & AFSHAR, S. 2010. Photodegradation of acetophenone and toluene in water by nano TiO_2 powder supported on NaX zeolite. *Materials Chemistry and Physics*, 120, 356-360.
- ANDREOZZI, R., DI SOMMA, I., MAROTTA, R., PINTO, G., POLLIO, A. & SPASIANO, D. 2011. Oxidation of 2,4-dichlorophenol and 3,4-dichlorophenol by means of Fe(III)-homogeneous photocatalysis and algal toxicity assessment of the treated solutions. *Water Research*, 45, 2038-2048.
- APHA, AWWA, WPCF. 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- BARAN, W., ADAMEK, E., SOBCZAK, A. & MAKOWSKI, A. 2009. Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO_2 , Fe salts and $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ in aquatic environment – Kinetics and degradation pathway. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 516-525.
- BRITES, F. F., SANTANA, V. S. & FERNANDES-MACHADO, N. R. C. 2011. Effect of support on the photocatalytic degradation of textile effluents using Nb_2O_5 and ZnO: Photocatalytic degradation of textile dye. *Topics in Catalysis*, 54, 264-269.

- BRITES-NÓBREGA, F. F., LACERDA, I. A., SANTOS, S. V., AMORIM, C. C., SANTANA, V. S., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., ARDISSON, J. D., HENRIQUES, A. B. & LEÃO, M. M. D. 2015. Synthesis and characterization of new NaX zeolite-supported Nb, Zn, and Fe photocatalysts activated by visible radiation for application in wastewater treatment. *Catalysis Today*, 240, 168-175.
- CHOWDHRY, P., VIRARAGHAVAN, T. & SRINIVAN, A. 2010. Biological treatment processes for fish processing wastewater – A review. *Bioresource Technology*, 101, 439-449.
- DE BRITES-NÓBREGA, F. F., POLO, A. N. B., BENEDETTI, A. M., LEÃO, M. M. D., SLUSARSKI-SANTANA, V. & FERNANDES-MACHADO, N. R. C. 2013. Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, 263P, 61-66.
- FAO. 2013. Fishery and Aquaculture Country Profiles - The Federative Republic of Brazil. Disponível em: <http://www.fao.org/fishery/facp/BRA/en>. Acesso em: Junho de 2015.
- FARENZENA, M., FERREIRA, L. S., TRIERWEILER, J. O. & AQUIM, P. M. 2005. Tanneries: from waste to sustainability. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48, 281-289.
- FERNANDES-MACHADO, N. R. C. & SANTANA, V. S. 2005. Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25. *Catalysis Today*, 107-108, 595-601.
- KANAKARAJU, D., KOCKLER, J., MOTTI, C. A., GLASS, B. D. & OELGEMÖLLER, M. 2015. Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 45-55.
- KLEMENTOVA, S. & ZLAMAL, M. 2013. Photochemical degradation of triazine herbicides – comparison of homogeneous and heterogeneous photocatalysis. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 12, 660-663.
- LIM, J., KIM, T. & HWANG, S. 2003. Treatment of fish-processing wastewater by co-culture of *Candida rugopelliculosa* and *Brachionus plicatilis*. *Water Research*, 37, 2228-2232.
- LOPES, O. F., MENDONÇA, V. R., SILVA, F. B. F., PARIS, E. C. & RIBEIRO, C. 2015. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, 38(1), 106-117.
- MACHULEK JR., MORAEEA, J. E. F., OKANO, L. T., SILVÉRIO, C. A. & QUINA, F. H. 2009. Photolysis of ferric ions in the presence of sulfate or chloride ions: implications for the photo-Fenton process. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8, 985-991.
- MALUF, M. L. F., BOSCOLO, W. R., FEIDEN, A., FOCKINK, D. H., DALLAGNOL, J. M., HIGUSHI, L. H. & HILBIG, C. C. 2010. *Curtimento Ecológico de Peles de Peixe*, Toledo, Gráfica e Editora Jofel.
- MARASCHI, F., STURINI, M., SPELTINI, A., PRETALI, L., PROFUMO, A., PASTORELLO, A., KUMAR, V., FERRETTI, M. & CARATTO, V. 2014. TiO₂-modified zeolites for fluoroquinolones removal from wastewaters and reuse after solar light regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 2170-2176.
- MATHEWS, R. W. 1988. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. *Journal of Catalysis*, 111, 264-272.
- MELO, S. A. S., TROVÓ, A. G., BAUTITZ, I. R. & NOGUEIRA, R. F. P. 2009. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, 32(1), 188-197.
- MERG, J. C., ROSSET, F., PENHA, F. G. & PERGHER, S. B. C. 2010. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise. *Química Nova*, 33(7), 1525-1528.
- MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., MANENTI, D. R., BORBA, F. H., PALÁCIO, S. M. & COLOMBO, A. 2012. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. *Journal of Environmental Management*, 104, 1-8.
- MOURÃO, H. A. J. L., MENDONÇA, V. R., MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. 2009. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. *Química Nova*, 32(8), 2181-2190.
- PADILHA, R. S., FERRARI-LIMA, A. M., SEIXAS, F. L., BATISTELA, V. R., FÁVARO, S. L., HIOKA, N. & FERNANDES-MACHADO, N. R. C. 2013. Evaluation of ZnO catalyst supported on zeolite NaA in the photocatalytic degradation of vinasse pretreated by coagulation/flocculation. *Chemical Engineering Transactions*, 32, 823-828.

- PASCHOAL, F. M. M., ANDERSON M. A. & ZANONI, M. V. B. 2009. The photoelectrocatalytic oxidative treatment of textile wastewater containing disperse dyes. *Desalination*, 249, 1350-1355.
- PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., PELEGRINIR, R., FREIRE JR., M., REYES, J., MANSILLA, H. & DURAN, N. 1998. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. *Chemosphere*, 36(9), 2119-2133.
- PRADO, A. G. S., BOLZON, L. B., PEDROSO, C. P., MOURA, A. O. & COSTA, L. L. 2008. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 219-224.
- PRADO, G. S. 2003. Química verde, os desafios da química do novo milênio. *Química Nova*, 26(5), 738-744.
- QUICI, N. & LITTER, M. I. 2009. Heterogeneous photocatalytic degradation of gallic acid under different experimental conditions. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8, 975-984.
- RAJESHWAR, K., OSUGI, M. E., CHANMANEE, W., CHENTHAMARAKSHAN, C. R., ZANONI, M. V. B., KAJITVICHYANUKUL, P. & KRISHNAN-AYER, R. 2008. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(4), 171-192.
- REZENDE, C. C., NETO, J. L., SILVA, A. C., LIMA, V. M., PEREIRA, M. C. & OLIVEIRA, L. C. A. 2012. Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. *Catalysis Communications*, 26, 209-213.
- RIÑO, B., MOLINUEVO, B. & GARCÍA-GONZÁLEZ, M. C. 2011. Treatment of fish processing wastewater with microalgae-containing microbiota. *Bioresource Technology*, 102, 10829-10833.
- SAIEN, J., SOLEYMANI, A. R. & SUN, J. H. 2011. Parametric optimization of individual and hybridized AOPs of Fe²⁺/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ for rapid dye destruction in aqueous media. *Desalination*, 279, 298-305.
- SANTANA, V. S. & FERNANDES-MACHADO, N. R. C. 2008. Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. *Catalysis Today*, 133-135, 606-610.
- SANTANA, V. S., MITUSHASI, E. O. & FERNANDES-MACHADO, N. R. C. 2010. Avaliação da atividade fotocatalítica de Nb₂O₅. *Acta Scientiarum. Technology*, 32(1), 55-61.
- SCHMAL, M. 2011. *Catálise Heterogênea*, Rio de Janeiro, Synergia.
- SOUZA, M. L. R. 2004. *Tecnologia para Processamento das Peles de Peixes*, Maringá, EDUEM.
- SPASIANO, D., MAROTTA, R., DI SOMMA, I., ANDREOZZI, R. & CAPRIO, V. 2013. Fe(III)-photocatalytic partial oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde under UV-solar simulated radiation. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 12, 1991-2000.
- STYLIDI, M., KONDAKIDES, D. I. & VERYKIOS, E. X. 2004. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 189-201.
- SUBASRI, R., TRIPATHI, M., MURUGAN, K., REVATHI, J., RAO, G. V. N. & RAO, T. N. 2010. Investigations on the photocatalytic activity of sol-gel derived plain and Fe³⁺/Nb⁵⁺-doped titania coatings on glass substrates. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 63-68.
- TAKEUCHI, M., HIDAKA, M. & ANPO, M. 2012. Efficient removal of toluene and benzene in gas phase by the TiO₂/Y-zeolite hybrid photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 237-238, 133-139.
- TORRES, J. D., FARIA, E. A., SOUZA, J. R. & PRADO, A. G. S. 2006. Preparation of photoactive chitosan- niobium (V) oxide composites for dye degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182, 202-206.
- VAMATHEVAN, V., TSE, H., AMAL, R., LOW, G. & MC EVOY, S. 2001. Effects of Fe³⁺ and Ag⁺ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water. *Catalysis Today*, 68, 201-208.
- VIDOTTI, R. M., CHAGURI, M. P. & GONÇALVES, G. S. 2011. Uso de escamas e aguapé no tratamento dos efluentes gerados no curtimento de peles de tilápia *Pesquisa & Tecnologia*, 8(2). Disponível em: <http://www.aptaregional.sp.gov.br>. Acesso em: Julho de 2015.
- VIEIRA, M., KACHBA, Y. R., FRANCO, M. L. R. S., OLIVEIRA, K. F., GODOY, L. C. & GASPARINO, E. 2008. Curtimento de peles de peixe com taninos vegetal e sintético. *Acta Scientiarum. Animal Sciences*, 30(3), 359-363.

ISSN: 1415-7314

ISSN online: 2317-6717

ZHANG, J., FU, D., GAO, H. & DENG, L. 2011. Mechanism of enhanced photocatalysis of TiO₂ by Fe³⁺ in suspensions. *Applied Surface Science*, 258, 1294-1299.