

# CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE Fe/TiO<sub>2</sub> OBTIDO PELO MÉTODO SOL-GEL NA DESCOLORAÇÃO DE SOLUÇÕES DE AZOCORANTES REATIVOS TÊXTEIS

M. B. URIO<sup>1</sup>, H. J. ALVES<sup>1</sup>, G. G. LENZI<sup>2</sup>, R. MENECHINI NETO<sup>2</sup> e L. M. S. COLPINI<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Paraná, Colegiado de Tecnologia em Biocombustíveis

<sup>2</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

<sup>3</sup> Universidade Federal do Paraná, Campus Avançado de Jandaia do Sul

E-mail para contato: ledasaracol@ufpr.br

**RESUMO** – Eventuais impactos ambientais causados pela disposição incorreta de efluentes industriais vem despertando o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de mitigá-los, como é o caso da fotocatalise heterogênea. O presente trabalho visa sintetizar, caracterizar e aplicar os catalisadores Fe/TiO<sub>2</sub> (2 e 5% m/m) obtidos pelo método sol-gel, calcinados a 250, 300 e 400 °C na fotodescoloração assistida por luz solar e artificial de soluções (10 ppm) dos corantes têxteis reativos Amarelo-145, Azul-19 e Laranja-122. Os materiais sintetizados apresentaram características mesoporosas com área superficial específica entre 63,06 e 257,96 m<sup>2</sup>/g. Análises de Energia Dispersiva de Raios X evidenciaram distribuição homogênea de ferro sobre o dióxido de titânia, demonstrando que este encontra-se altamente disperso pela caracterização de Difração de Raios X. Em RTP, observou-se picos relacionados a redução de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>0</sup>. Os ensaios fotocatalíticos realizados sob irradiação solar (1 h) evidenciaram maiores taxas de descoloração há uma maior temperatura de calcinação do material (400 °C) atingindo 56,97% quando utilizado 2% Fe/TiO<sub>2</sub> para o corante Laranja-122, em diferença aos 100% obtidos apenas com TiO<sub>2</sub> nas mesmas condições. A mesma tendência de temperatura de calcinação foi observada nos ensaios sob luz artificial, atingindo 95,64% com 2% Fe/TiO<sub>2</sub> para o corante Laranja-122, porém com tempo reacional de 7 horas.

## 1. INTRODUÇÃO

Cerca de 20% da produção mundial de corantes é perdida ao meio ambiente, principalmente na etapa de fixação às fibras têxteis (COLPINI *et al.*, 2008). Tal fato chama a atenção à sistemática contaminação de águas naturais por este tipo de efluente, sobretudo por apresentar elevada carga orgânica, alta concentração de sais e forte coloração (SOUZA *et al.*, 2011).

Corantes são compostos orgânicos caracterizados por apresentar grupos insaturados responsáveis pela cor (cromóforos), como -C=C-, -N=N- e -C≡N-, sendo que cerca de 60% dos atualmente utilizados, compreendem a classe dos azocorantes (-N=N-) (SOUZA *et al.*, 2011). Na Figura 1, é possível observar uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.

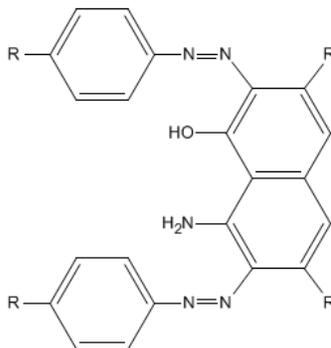


Figura 1 – Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante. Fonte: KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002.

A maioria dos tratamentos os quais estes efluentes são submetidos, em sua maioria não são destrutivos aos corantes, baseiam-se apenas na transferência de fase dos contaminantes. Desta forma, ganha-se espaço a fotocatalise heterogênea (que faz parte dos Processos Oxidativos Avançados – POA), a qual é capaz de promover a total mineralização de compostos orgânicos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

Os processos fotocatalíticos baseiam-se na ativação de um material semiconductor por luz solar ou artificial, sendo mais utilizado para este fim o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o qual se apresenta como excelente catalisador na fotodegradação de poluentes orgânicos, uma vez que possui uma alta estabilidade fotoquímica em uma ampla faixa de pH, baixo custo e ausência de toxidez (COLPINI *et al.*, 2008). Todavia, estudos indicam que a incorporação de metais de transição como ferro, podem elevar a atividade catalítica da titânia prorrogando o espectro de absorção na região do visível e dificultando a recombinação dos pares elétron-lacuna gerados (OLYA *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2011).

Aliado a isto, a obtenção de catalisadores pelo processo sol-gel é cada vez mais comum quando se deseja obter materiais de alta pureza, homogeneidade, porosidade controlada, além de partículas bem modeladas compatíveis a uma provável utilização tecnológica (RINALDI *et al.*, 2006).

Neste contexto, o presente trabalho visa avaliar o potencial de aplicação dos catalisadores  $\text{Fe/TiO}_2$  obtidos pelo método sol-gel, em processos de descontaminação ambiental através de reações de fotodescoloração de corantes têxteis.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Síntese dos catalisadores:

Para a síntese do catalisador  $\text{TiO}_2$  utilizou-se uma razão molar de  $n_{\text{água}} : n_{\text{alcóxido}} : n_{\text{ácido}} = 2,4:1:0,08$ . Prepararam-se duas soluções, na qual a primeira era constituída de 15 mL do precursor alcóxido (Isopropóxido de Titânio (IV), 97% da Aldrich) e 22,80 mL de Álcool Etílico (95%, Cromato) que foi preparada sob atmosfera inerte de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Paralelamente, preparou-se a

segunda solução, constituída de 0,30 mL de Ácido Nítrico (70%, Vetec), 2,20 mL de água (Ultrapura Milli-Q<sup>®</sup> com resistividade aproximada de 13 MΩcm) e 22,50 mL de Álcool Etilico.

Agitou-se a segunda solução durante 5 minutos, e adicionou-se à primeira via funil de adição, em atmosfera inerte. Em menos de 15 segundos formou-se o gel, o qual foi envelhecido durante uma noite. Lavou-se o gel durante 4 dias, 3 vezes ao dia com uma mistura de água:acetona (1:1) para remover resíduos dos reagentes.

As sínteses dos catalisadores 2% e 5% Fe/TiO<sub>2</sub> foram praticamente iguais a síntese do TiO<sub>2</sub>, as diferenças foram: a adição do sal precursor de ferro (Nitrato de Ferro III, Nonahidratado P.A., Vetec), adicionados em diferentes massas metálicas nominais 0,5793 e 1,4502 g, respectivamente, e a ausência da etapa de lavagem com água:acetona.

A secagem dos catalisadores foi feita em rotaevaporador com temperatura variável entre 40 e 90 °C por aproximadamente 1 hora para retirada do excesso de solvente, sendo posteriormente secos em linha de vácuo a 80 °C por 8 horas.

Para a obtenção dos precursores óxidos, todos os catalisadores foram submetidos a um tratamento térmico de calcinação em temperaturas de 250, 300 e 400 °C com rampa de aquecimento para evitar a sinterização do material.

## 2.2. Caracterização dos catalisadores

2.2.1. Área Superficial Específica ( $S_o$ ), Volume Médio de Poros ( $V_p$ ) e Diâmetro Médio de Poros ( $d_p$ ): As medidas de adsorção de N<sub>2</sub> de todos os catalisadores obtidos foram determinadas no equipamento Quantachrome Instruments, modelo NOVA 2000e submetendo-se as amostras à ativação prévia a 150 °C a vácuo, por 2 h.

2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de Raios X (MEV/EDS): As micrografias dos materiais foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 440, com sistema de EDS acoplado. As amostras foram suspensas em metanol e depositadas sob um porta-amostra, sendo posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície. As imagens foram obtidas com uma tensão de aceleração de 25 kV.

2.2.3. Redução à Temperatura Programada com H<sub>2</sub> (RTP): Os catalisadores calcinados foram introduzidos em um reator de quartzo em forma de U, alimentado com uma mistura de gás redutor contendo 1,75% de H<sub>2</sub> e 98,25% de Ar, a uma vazão de 30 mL/min. O aumento de temperatura foi programado para uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C. Ao longo das análises, foram registrados simultaneamente, o consumo de hidrogênio, através de medidas de condutividade térmica, e a temperatura.

2.2.4. Difração de Raios X (DRX): Os difratogramas foram obtidos através de um Difrátômetro Rigaku Geingerflex, como fonte de radiação, utilizou-se da linha de emissão do cobre (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda$  = 0,154 nm) com voltagem de aceleração do tubo de emissão de 45 kV, corrente de 25 mA e velocidade

de varredura de  $1^\circ 20 \text{ min}^{-1}$ .

### 2.3. Ensaios Fotocatalíticos

Os catalisadores calcinados foram empregados em ensaios de fotodescoloração de soluções de três corantes reativos têxteis: Amarelo-145, Azul-19 e Laranja-122. Adicionou-se 0,05 g de catalisador suspenso em 150 mL da solução do corante com concentração de 10 ppm. Sob agitação magnética constante, eram irradiados durante 1 hora, quando em luz solar, e em intervalos de 0,5, 1, 3, 5 e 7 h quando em luz artificial fornecida por uma lâmpada de tungstênio de 300 W, exceto para  $\text{TiO}_2$  onde o tempo reacional sob luz artificial foi fixado em 2 h.

Após, as soluções foram centrifugadas por 30 minutos a 3.400 rpm e filtradas a vácuo sobre membranas de éster de celulose de 47 mm de diâmetro e  $0,45 \mu\text{m}$  de porosidade. As porcentagens de descoloração das soluções em função do tempo foram determinadas através de medidas espectrofotométricas realizadas no comprimento de onda de máxima absorção da solução de cada corante em um Espectrofotômetro BEL Photonics-Spectrophotometer SP 2000 UV.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os catalisadores apresentaram características mesoporosas com isotermas de adsorção/dessorção similares a apresentada na Figura 2, classificadas como do tipo IV segundo a IUPAC o que é comprovado pela Tabela 1, que apresenta a área superficial de todos os materiais obtidos, e os perfis de poros dos calcinados à  $400^\circ\text{C}$ .

Nota-se que o aumento da temperatura de calcinação foi inversamente proporcional à área específica obtida. Wu e colaboradores ao trabalharem com nanocompósitos de  $\text{Ni/TiO}_2$  atribuíram tal diminuição da área específica à condensação da matriz de  $\text{TiO}_2$  e ao colapso dos poros, afirmando ainda que tal diminuição era mais acentuada para  $\text{TiO}_2$  sem níquel, pois partículas nanométricas do metal impedem que os poros entrem em colapso oferecendo apoio as paredes do mesmo (WU *et al.*, 2003). Além disto, observa-se que o aumento da carga metálica de ferro propicia uma área superficial mais elevada.

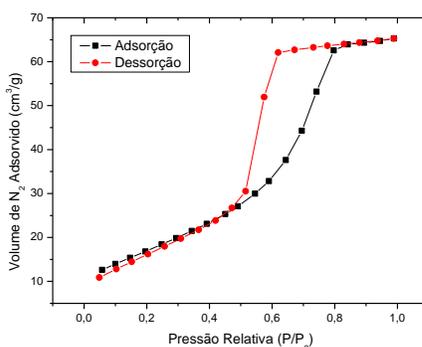
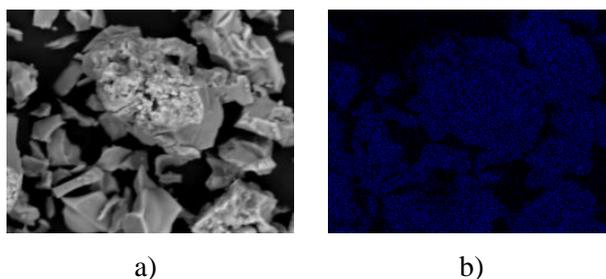


Figura 2 – Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  para 2%  $\text{Fe/TiO}_2$  calcinado à  $400^\circ\text{C}$ .

Tabela 1 – Área superficial ( $S_o$ ), volume médio de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poros ( $d_p$ ) para os catalisadores obtidos.

Catalisador		$S_o$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_p$ (Å)
Catalisador	Temperatura de Calcinação			
2% Fe/TiO <sub>2</sub>	Não calcinado	215,42	-	-
	250 °C	214,17	-	-
	300 °C	135,15	-	-
	400 °C	63,06	0,100	32,03
5% Fe/TiO <sub>2</sub>	Não calcinado	225,14	-	-
	250 °C	257,96	-	-
	300 °C	174,47	-	-
	400 °C	67,83	0,091	26,69
TiO <sub>2</sub>	Não calcinado	329,40	-	-
	250 °C	183,58	-	-
	300 °C	145,25	-	-
	400 °C	81,60	0,079	38,70

Quanto as micrografias eletrônicas de varredura (Figura 3), tais não revelaram homogeneidade dos catalisadores, aparentemente por não serem submetidos à um processo de seleção granulométrica. Contudo, observa-se por energia dispersiva de raios X, uma alta distribuição do ferro sobre o suporte utilizado.


 Figura 3 – Mapeamento em b) do material 5% Fe/TiO<sub>2</sub> exposto em a) (aumento: 2.000 x).

Quanto as análises de Redução à Temperatura Programada, apresentadas na Figura 4 (a), observa-se para TiO<sub>2</sub> um pico de redução próximo a 578 °C provavelmente relacionado à mudança de fase de anatase amorfa para formas mais cristalinas e dois picos de redução para as amostras de Fe/TiO<sub>2</sub> em aproximadamente 380 e 520 °C relacionados a redução de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>0</sup> (INTURI *et al.*, 2014). Nota-se que o aumento da proporção mássica de ferro conduzem a um aumento de consumo de

H<sub>2</sub>, o que é esperado uma vez que há mais metal a ser reduzido. Todavia, não foram constatadas fases cristalinas correspondentes ao ferro nos difratogramas de raios X (Figura 4 b) por apresentarem-se altamente dispersos. O fato de que o Fe<sup>3+</sup> tem um raio aproximado ao raio de Ti<sup>4+</sup> (0,64 e 0,68 Å, respectivamente) indica que o mesmo se infiltre na estrutura de TiO<sub>2</sub> pela substituição de cátions (HUNG *et al.*, 2007). Aliado a isto, íons Fe<sup>3+</sup> podem alocar-se em interstícios da rede TiO<sub>2</sub> e em defeitos causados pela diferença de raio do Fe<sup>3+</sup> introduzido (WANG *et al.*, 2001).

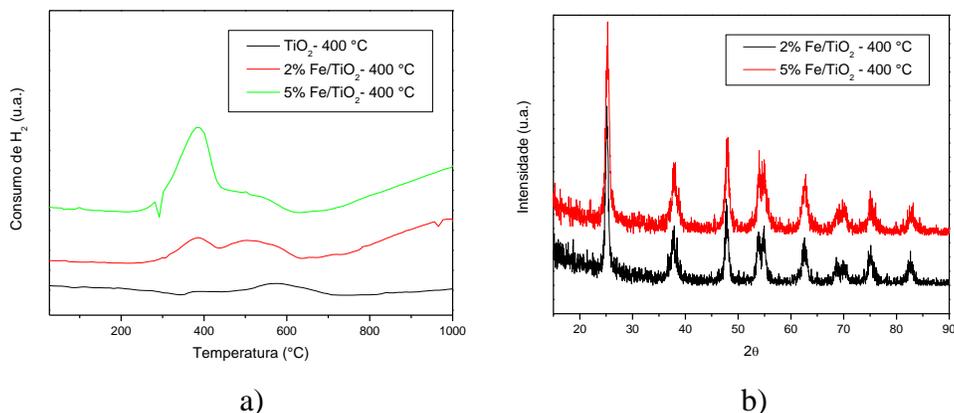


Figura 4 – Perfil de redução a temperatura programada (a) e difratograma de raios X (b) dos catalisadores de Fe/TiO<sub>2</sub> calcinados à 400 °C.

A Tabela 2 e 3 e a Figura 5, contém as percentagens de descoloração das soluções dos corantes sob irradiação solar e artificial, respectivamente. Segundo dados do Instituto Tecnológico SIMEPAR, durante os ensaios realizados sob irradiação solar variou de 543 a 768 W/m<sup>2</sup> para o corante Amarelo-145, de 755 a 781 W/m<sup>2</sup> para o corante Azul-19 e de 656 a 755 W/m<sup>2</sup> para o corante Laranja-122.

Tabela 2 – Descoloração das soluções dos corantes sob luz solar em tempo reacional de 1 hora

Catalisador	Descoloração (%)		
	Amarelo-145	Azul-19	Laranja-122
2% Fe/TiO <sub>2</sub> - 250 °C	13,10	1,66	2,02
2% Fe/TiO <sub>2</sub> - 300 °C	4,40	12,54	9,33
2% Fe/TiO <sub>2</sub> - 400 °C	27,60	15,88	56,97
5% Fe/TiO <sub>2</sub> - 250 °C	0,00	1,66	3,55
5% Fe/TiO <sub>2</sub> - 300 °C	3,55	4,18	2,45
5% Fe/TiO <sub>2</sub> - 400 °C	46,30	25,92	54,03
TiO <sub>2</sub> - 250 °C	78,34	65,26	70,65
TiO <sub>2</sub> - 300 °C	86,17	65,22	100,00
TiO <sub>2</sub> - 400 °C	85,30	51,84	100,00

Tabela 3 – Descoloração (%) das soluções de corantes com TiO<sub>2</sub> em tempo reacional de 2 h.

Corante	Catalisador	Descoloração (%)
Amarelo-145	TiO <sub>2</sub> - 250 °C	78,83
	TiO <sub>2</sub> - 300 °C	96,26
	TiO <sub>2</sub> - 400 °C	94,60
Azul-19	TiO <sub>2</sub> - 250 °C	90,09
	TiO <sub>2</sub> - 300 °C	52,42
	TiO <sub>2</sub> - 400 °C	47,51
Laranja-122	TiO <sub>2</sub> - 250 °C	100,00
	TiO <sub>2</sub> - 300 °C	96,24
	TiO <sub>2</sub> - 400 °C	91,69

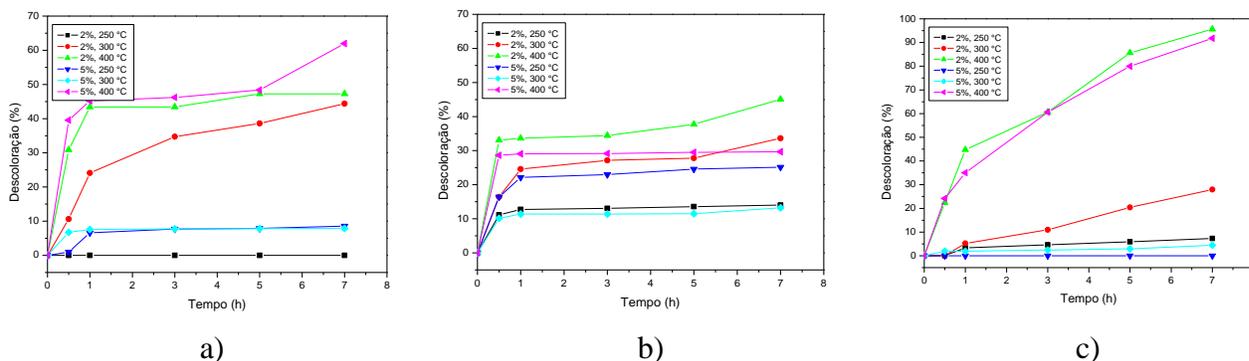


Figura 5 – Descolorações em função do tempo dos materiais de Fe/TiO<sub>2</sub> em soluções dos corantes: a) Amarelo-145; b) Azul-19 e c) Laranja-122.

Como observado na Tabela 2, os catalisadores de ferro evidenciaram maiores percentagens de decoloração quando calcinados à uma maior temperatura (400 °C). Atingiu-se 56,97% de decoloração submetendo o corante laranja à tratamento com 2% Fe/TiO<sub>2</sub>. Por sua vez, quando utilizado TiO<sub>2</sub> não dopado, a temperatura não evidenciou tendência.

Da mesma forma, nos ensaios sob luz artificial, a temperatura de calcinação de 400 °C se mostrou mais eficiente. Sob o corante laranja, o catalisador de 2% de ferro, apresentou decoloração de 95,64%.

#### 4. CONCLUSÃO

Perante os resultados obtidos dos ensaios fotocatalíticos, constatou-se que a adição de ferro em titânia, bem como as temperaturas de calcinação empregadas, exercem influência na fotodescoloração das soluções dos azocorantes Amarelo-145, Azul-19 e Laranja-122. De maneira geral, a temperatura de calcinação a 400 °C se mostrou mais eficiente, porém a incorporação do ferro não apresentou

maiores descolorações do que quando utilizado  $\text{TiO}_2$ .

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Paraná, a Fundação Araucária e ao Instituto Tecnológico SIMEPAR.

## 6. REFERÊNCIAS

- COLPINI, L. M. S., ALVES H. J., SANTOS O. A. A., COSTA C. M. M. Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 525-529, 2008.
- HUNG, W., FU, S., TSENG, J., CHU, H., KO, T. Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped  $\text{TiO}_2$  prepared by the sol-gel method. *Chemosphere*, v. 66, p. 2142-2151, 2007.
- INTURI, S. N. R., BONINGARI, T., SUIDAN, M., SMIRNIOTIS, P. G. Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped  $\text{TiO}_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 333-342, 2014.
- KONSTANTINOOU, I. K., ALBANS T. A.  $\text{TiO}_2$ -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, p. 1-14, 2004.
- KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, p. 78-82, 2002.
- LIU, Y., WEI, J. H., XIONG, R., PAN, C. X., SHI, J. Enhanced visible light photocatalytic properties of Fe-doped  $\text{TiO}_2$  nanorod clusters and monodispersed nanoparticles. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 8121-8126, 2011.
- OLYA, M. E., PIRKARAMI, A., SOLEIMANI, M., BAHMAEI, M. Photoelectrocatalytic degradation of acid dye using Ni- $\text{TiO}_2$  with the energy supplied by solar cell: Mechanism and economical studies. *Journal of Environmental Management*, v. 121, p. 210-219, 2013.
- RINALDI, R., FUJIWARA, F. Y., HÖLDERICH, W., SCHUCHARDT, U. Tuning the acidic properties of aluminas via sol-gel synthesis: New findings on the active site of alumina-catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide. *Journal of Catalysis*, v. 244, p. 92-101, 2006.
- SOUZA, M. C. P., LENZI, G. G., COLPINI, L. M. S., JORGE, L. M. M., SANTOS, O. A. A. Photocatalytic discoloration of reactive blue 5g dye in the presence of mixed oxides and with the addition of iron and silver. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, 2011.
- WANG, J. A., LIMAS-BALLESTEROS, R., LÓPEZ, T., MORENO, A., GÓMEZ, R., NOVARO, O., BOKHIMI, X. Quantitative determination of titanium lattice defects and solid-state reaction mechanism in Iron-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry. B*, v. 105, p. 9692-9698, 2001.
- WU, Y., WU, X., ZHANG L. Preparation and microstructure characterization of Ni/ $\text{TiO}_2$  nanocomposite. *China Particuology*, v. 1, p. 262-265, 2003.