

PRODUÇÃO DE CATALISADOR MISTO Fe/Ti/Cu E USO EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

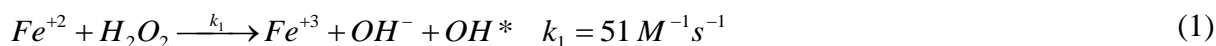
NOBREGA, E.S., SILVA, J.A., MADEIRA, V.S., SANTOS, G.B., FREITAS, A.E.R.
Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química.
E-mail para contato: eltonobrega@hotmail.com

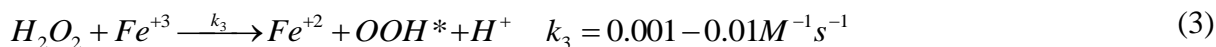
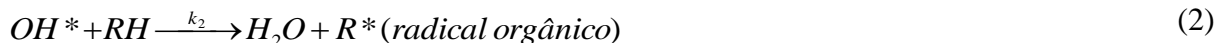
RESUMO - Neste trabalho, um catalisador sólido contendo Fe/Ti/Cu foi produzido pelo método Pechini, caracterizado e avaliado o seu uso na Fotocatálise Solar e na reação Fenton (para a degradação de Azul de Metileno). Os experimentos de Fotocatálise Solar mostraram que a mistura dos três semicondutores não foi eficiente para a Foto ativação dos sólidos, uma vez que o catalisador não apresentou eficiência na Fotocatálise. Com a adição de peróxido de hidrogênio, (reação do tipo Fenton), foi observada a degradação do corante, sendo a amostra que apresentou a maior eficiência aquela calcinada a 450°C por 1 hora. Foram realizados experimentos variando-se a concentração de H₂O₂ e o pH da solução aquosa. Foi utilizado o modelo de Langmuir-Hinshelwood para ajustar a velocidade da reação, com coeficiente de correlação igual 0,7728, constante intrínseca da reação, k₁, igual a 0,0003(L/mg)/min e constante de equilíbrio (K₂) para adsorção de H₂O₂ igual a 0,090L/mg. Com relação ao pH, a amostra obteve maior eficiência na degradação do corante para o menor pH avaliado.

1. INTRODUÇÃO

A Fotocatálise é um Processo de Oxidação Avançada (POA) cujo princípio envolve a ativação por luz solar ou artificial de um sólido semicondutor, pela absorção de fótons com energia superior à energia de band gap, resultando 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. Essas lacunas mostram potenciais bastante positivos, e ao reagir com moléculas de água ou íons hidroxila podem gerar o radical hidroxila (OH^{*}), que é um forte agente oxidante, (E⁰ (OH^{*}/H₂O)=+2,8 V_{NHE}) (BOKARE e CHOI, 2014).

O sistema Fenton, homogêneo ou heterogêneo, é outro POA cuja degradação do composto orgânico é alcançada pelo ataque do radical hidroxila, que é gerado através da reação do Fe⁺² com o H₂O₂ (Eqs. (1) e (2)). Em pH baixo, o Fe⁺³ solúvel, é reduzido a Fe⁺², via H₂O₂, fechando desta maneira um ciclo catalítico Fe⁺²/Fe⁺³ (Eq. (3)). Como a velocidade da reação de oxidação do Fe⁺² para Fe⁺³ é muito mais rápida (k₁ >> k₃), em qualquer instante de tempo, há, no meio, um excesso de Fe⁺³, frente ao Fe⁺². Um sistema catalítico mais eficiente, deve aumentar a velocidade da redução de Fe⁺³ para Fe⁺², regenerando a espécie reduzida, para a reação Fenton. A irradiação de luz UV, no processo Foto-Fenton atinge este objetivo, com a Foto-redução do Fe⁺³ para Fe⁺² e geração adicional de radical hidroxila (Eq. (4)) (DU et al., 2014). Os produtos finais das reações, considerando-se a completa mineralização dos contaminantes orgânicos, são CO₂, água e ácidos inorgânicos. (Eq. (14))





Um estudo recente realizado por nosso grupo de pesquisa mostrou que no sistema Foto Fenton Heterogêneo Solar o catalisador sólido Fe_2O_3/TiO_2 , produzido na proporção de 60:40 (% em massa), apresentou eficiência e velocidade de degradação do corante azul de metileno, muito superior aquelas obtidas para os dois semicondutores quando isolados (Fe_2O_3 ou TiO_2). Isto sugere que a interação entre o Fe/Ti no catalisador atuou aumentando a velocidade da redução de Fe^{+3} para Fe^{+2} , regenerando a espécie reduzida, para a reação Fenton (RAMALHO et al., 2017).

Processos denominados “Fenton-like systems” se baseiam no uso de outros metais que possuam múltiplos estados de oxidação, que ao reagir com o peróxido de hidrogênio, em um ciclo redox, também geram radicais hidroxila (BOKARE e CHOI, 2014). A atividade fotocatalítica de sistemas Cu/H_2O_2 mostra que ambos os estados de oxidação do cobre (Cu^{+2}/Cu^{+1}) reagem facilmente com peróxido de hidrogênio e complexos formados entre Cu^{2+} e intermediários orgânicos são facilmente decompostos por radicais hidroxila. Tais vantagens fazem com que o Cobre seja um candidato promissor no uso de sistemas do tipo Fenton (BOKARE e CHOI, 2014; SALAZAR et al., 2012).

Neste trabalho buscou-se, portanto, alcançar um efeito sinérgico entre o Fe, Ti e Cu, produzindo um catalisador à base de Fe/Ti/Cu, na proporção 33,3:33,3:33,3 (% em massa) para uso em tratamento de efluentes. Avaliou-se a eficiência deste catalisador na degradação do corante azul de metileno, por Fotocatálise Solar e reação Foto-Fenton Solar.

2. PROCEDIMENTO

2.1. Produção do catalisador

A síntese dos catalisadores foi por um método Pechini modificado (DANKS et al, 2016). Em um béquer de 1 L, foram adicionados 600 mL de água destilada e mantido aquecimento até $\pm 80^\circ C$. O ácido cítrico, na razão Ácido Cítrico/Cátion metálico de 3:1, foi adicionado ao béquer, sob agitação vigorosa, seguido do sulfato ferroso e nitrato de cobre. A adição do isopropóxido de titânio foi feita de forma suave mantendo-se a temperatura entre $70^\circ C$ e $80^\circ C$. A reação foi mantida sob aquecimento e agitação por 24h. Após isto, o etilenoglicol foi adicionado e a temperatura da reação foi elevada para $\pm 110^\circ C$. Atingindo-se um ponto de viscosidade elevada (resina polimérica), a reação foi finalizada e a amostra pirolisada a $400^\circ C$ por 1h. O material foi desaglomerado, peneirado (malha ABNT n°200 mesh), e calcinado a $400^\circ C$ (CU.1), $450^\circ C$ (CU.2) e $500^\circ C$ (CU.3) por 1h.

2.2. Uso do catalisador na degradação do corante azul de metileno

Os ensaios para avaliar a atividade catalítica das amostras foram realizados em batelada, sob irradiação solar, no período das 10:00 até as 14:00 horas. Em um ensaio típico, 500mL da solução aquosa, contendo 50mg/L do corante, foram submetidos ao contato de 0,05g do catalisador (Fe/Ti/Cu), com introdução de 0,5L/min de ar. Inicialmente foram realizados

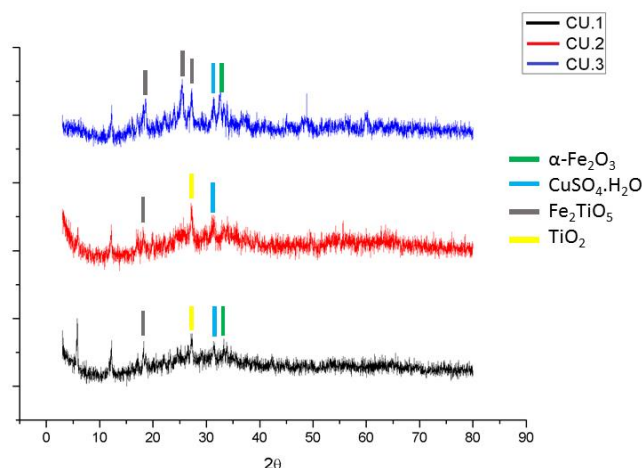
experimentos variando-se as amostras do catalisador produzido (CU.1, CU.2 e CU.3) e a adição ou não de H_2O_2 . Seleccionada a melhor amostra (CU.2), bem como o POA aplicado (Foto-Fenton), variou-se a concentração de peróxido de hidrogênio e o pH inicial da solução aquosa. Alíquotas foram retiradas em intervalos pré-definidos, centrifugadas e analisadas em um espectrofotômetro de UV-vis (Shimadzu-1280) no comprimento de onda 665 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização das amostras produzidas – DRX

A Figura 1 ilustra o difratograma de raios X do sistema Fe/Ti/Cu obtido pelo método Pechini. As três amostras apresentaram baixa cristalinidade. A presença de picos característicos da estrutura da fase rutilo do TiO_2 (JCPDS nº 76-1941), hematita $\alpha-Fe_2O_3$ (JCPDS nº 79-1741), Sulfato de Cobre Hidratado (JCPDS nº 12-0782) e a Pseudobrookite Fe_2TiO_5 (JCPDS nº 76-1158), foram evidenciadas, principalmente para as amostras calcinadas a $450^\circ C$ (picos principais $2\theta = 12.1344^\circ$, 27.2322° e 31.3023°) e $500^\circ C$ (picos principais $2\theta = 27,2126^\circ$, $31,3299^\circ$ e $32,6250^\circ$).

Figura 1 – DRX das amostras CU.1, CU.2 e CU.3

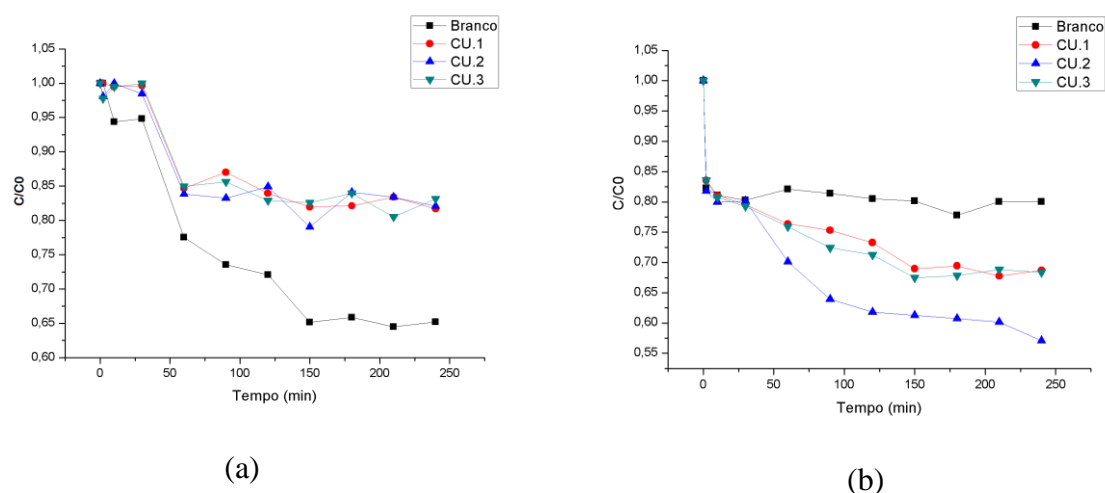


3.2. Ensaios preliminares

Foram realizados experimentos com todas as amostras do catalisador produzido e com a adição ou não de H_2O_2 (reação Foto-Fenton ou Fotocatálise, respectivamente). Para os dois experimentos a concentração inicial de azul de metileno foi de 50mg/L, o pH inicial da solução igual a 6,0, a concentração de catalisador 0,1g/L, a vazão de ar 0,5L/min e o branco é a solução do corante sem a adição do catalisador. Na figura 1 (a) vemos que a degradação do corante inicialmente é lenta e após 50min, há um pico de remoção, atingindo 35% de remoção da cor para o branco. Isto sugere que a remoção do corante se dá por Fotólise, que o catalisador não apresenta eficiência na Fotocatálise Solar, e que não adsorve azul de metileno. A presença dos sólidos nas soluções impede a penetração da luz no meio obtendo menores taxas de remoção. O perfil das curvas cinéticas obtidas está relacionado diretamente com a incidência da irradiação solar no dia do experimento: inicialmente nublado e depois aberto. Embora haja dificuldades em se trabalhar nas condições ambientais, isso é justificado para se

avaliar a real situação do processo em desenvolvimento (POA Solar). No segundo experimento, foi adicionado 10mg/L de H_2O_2 , em todas as soluções (inclusive no branco). Na figura 1 (b), observa-se uma mesma taxa inicial de remoção, para todas as amostras, (associada a Fotólise), e depois uma lenta degradação do corante somente para as amostras contendo o sólido (Foto-Fenton). A amostra CU.2 apresentou a maior eficiência, cerca de 45% de remoção com 10mg/L de H_2O_2 . A adsorção prévia de H_2O_2 e reações redox entre as espécies metálicas (Fe/Ti/Cu), podem estar causando o retardo inicial da reação.

Figura 1 – Ensaios preliminares. (a) Sem peróxido de hidrogênio – Fotocatálise. (b) Com peróxido de hidrogênio - Foto-Fenton.



3.3. Avaliação do Processo Foto-Fenton

Variação na concentração de H_2O_2

Utilizando a amostra de CU.2, variou-se a concentração de H_2O_2 , na faixa de 5 até 50mg/L, mantendo-se constante os demais parâmetros. Os resultados na figura 2 (a), indicam que uma concentração de H_2O_2 na faixa de 30mg/L, é suficiente para se obter entre 60 e 70% de remoção da cor. Plotando-se a velocidade inicial da reação em função da concentração inicial de H_2O_2 , observa-se que para baixas concentrações, a velocidade da reação é linear com a mesma, e para altas concentrações se torna aproximadamente constante, figura 2 (b). O modelo de Langmuir-Hinshelwood, foi utilizado para ajustar a lei de velocidade da reação, cujos valores do coeficiente de correlação - R^2 , constante intrínseca da reação - k_1 e constante de equilíbrio para adsorção de H_2O_2 - K_2 , estão listados na Tabela 1. O ajuste realizado não foi satisfatório, ($R^2 = 0,77$), e é possível observar que a introdução de cobre no catalisador não surtiu o efeito desejado, quando comparado com o catalisador previamente produzido por nosso grupo de pesquisa (Fe_2O_3/TiO_2 -60/40). Estudos revelaram que o Cu^+ reage com o oxigênio formando Cu^{+2} (BOKARE e CHOI, 2014), o que pode retardar a degradação do corante. A oscilação na concentração de azul de metileno obtida no experimento pode estar

relacionada com reações paralelas de lixiviação dos metais para a fase líquida, formação de hidróxidos metálicos (que tem capacidade de adsorção) e reações do tipo Fenton homogênea.

Figura 2 – Foto-Fenton com a amostra CU.2 variando-se a concentração de H_2O_2 . (a) Cinética de remoção de cor (b) Velocidade inicial da reação versus concentração inicial de H_2O_2 .

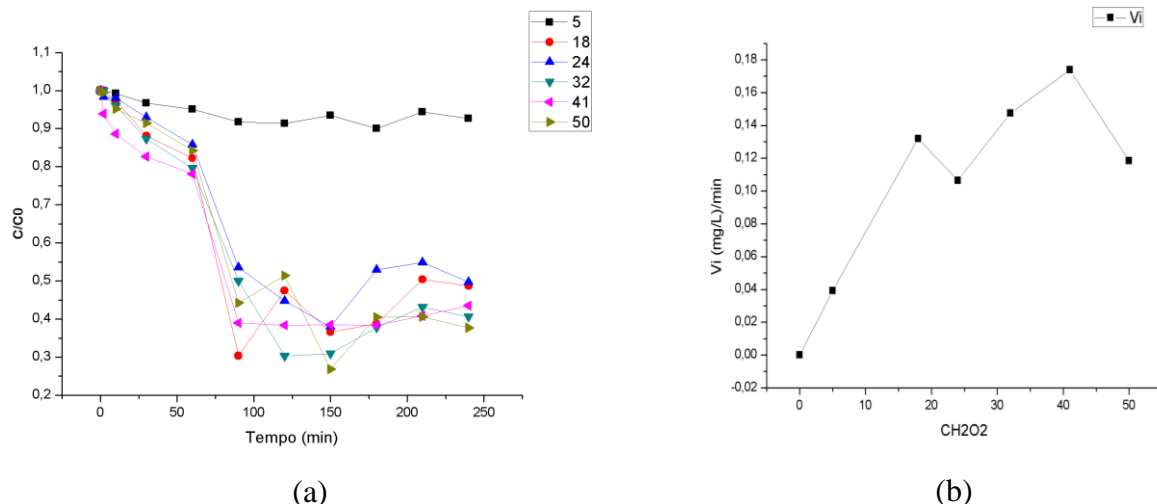


Tabela 1 - Comparação com um trabalho anterior do mesmo grupo de pesquisa

Amostra	Referência	R^2 ⁽¹⁾	k_1 ⁽²⁾ , (L/mg)/min	K_2 ⁽³⁾ , L/mg
$Fe_2O_3/TiO_2/CuO$	Este trabalho	0.7728	0.0003	0.090
Fe_2O_3/TiO_2	RAMALHO et al., 2017	0,9941	0,0700	0,140

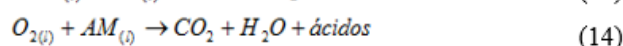
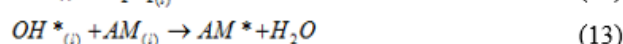
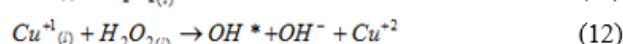
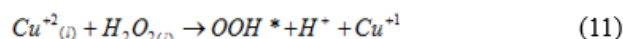
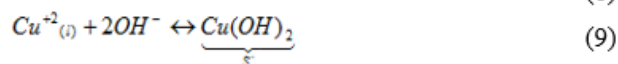
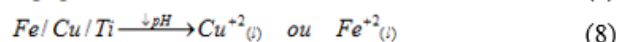
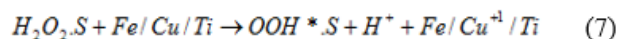
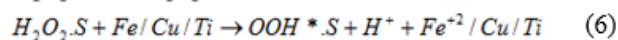
(1) Coeficiente de correlação, (2) Constante intrínseca, (3) Constante de equilíbrio.

Variação no pH da solução aquosa:

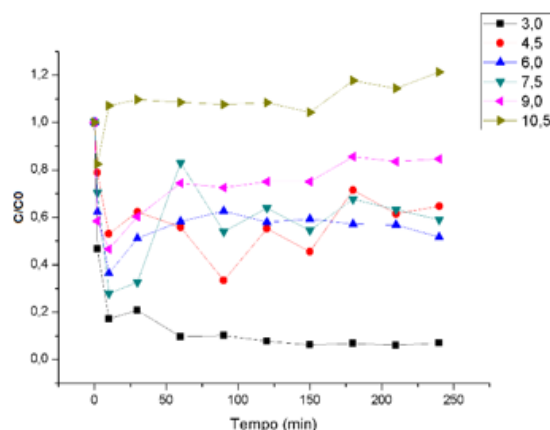
Utilizando a concentração de H_2O_2 definida anteriormente, 32mg/L, variou-se o pH da solução aquosa na faixa de 3,0 até 10,5, mantendo-se os demais parâmetros constantes. Os resultados obtidos (figura 3), mostram que quanto menor o pH da solução aquosa, maior a remoção de cor. O pH ótimo, no qual se obteve 96% de degradação do corante, foi 3,0. O aumento da concentração de corante nas amostras com pHs mais elevados pode estar associado a dependência da cor com o pH.

Com base nos resultados dos experimentos, propõem-se um mecanismo para a reação Foto-Fenton Solar com o uso de Fe/Ti/Cu. O processo inicia-se com a adsorção de H_2O_2 na superfície do sólido; Reação na superfície com as espécies metálicas, obtendo-se as espécies reduzidas e redução no pH do meio; Lixiviação de cobre (alternativamente ferro), para a fase líquida; Reações paralelas de precipitação e solubilização (com adsorção/dessorção) versus reação do tipo Fenton homogênea (reações 8 e 9); Degradação do corante via radical hidroxil (reações 12 e 13).

Figura 3 – (a) Mecanismos de reação para remoção de corante, (b) Ensaio realizado com diferentes pHs.



(a)



(b)

4. CONCLUSÃO

Foi produzido um catalisador sólido de Fe/Ti/Cu, na mesma proporção em massa por um método Pechini modificado. As amostras produzidas apresentaram baixa cristalinidade, mas foi observada a presença de picos característicos da hematita (α -Fe₂O₃), do TiO₂ na fase rutilo e da pseudobrookita (Fe₂TiO₅). O catalisador não apresentou eficiência na Fotocatálise Solar, entretanto, na reação Foto-Fenton Solar foi alcançada 96% de degradação do corante, em aproximadamente 60 minutos de reação, partindo-se de uma solução aquosa com 50mg/L de azul de metileno, 0,1g sólido/L, 32mg/L de H₂O₂ e pH 3,0. Foi utilizado o modelo de Langmuir-Hinshelwood para ajustar a velocidade da reação, com coeficiente de correlação igual 0.7728, constante intrínseca da reação, k₁, igual a 0.0003 (L/mg)/min e constante de equilíbrio (K₂) para adsorção de H₂O₂ igual a 0.090L/mg. Ensaios avaliando-se a influência da adição de oxigênio na mistura, a variação da concentração de azul de metileno e de sólidos, bem como a lixiviação dos metais para a solução aquosa, estão sendo realizados.

5. REFERÊNCIAS

- BOKARE, A.D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, V. 275, p.121-135, 2014.
- DANKS, A. E; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *A Material Horizons.*, V. 3, p. 91-112, 2016.
- DU, Y.; ZHAO, L.; ZHANG, Y. Roles of TaON and Ta₃N₅ in the visible-Fento-like degradation of atrazine. *Journal of Hazardous Materials* 267, 55-61, 2014.
- RAMALHO, M. L. R. A.; MADEIRA, V. S.; SILVA, J. A.; BRASILEIRO, I. L. O.; SILVA NETO, J. S. Heterojunction Fe₂O₃/TiO₂ production and its use in solar photocatalysis. The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies, 2017, Florianópolis. The International Water Association Publishing, 2017.
- SALAZAR, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectron-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. *Applied Catalyst B: Environmental*, 115-116, 107-116, 2012.