

PRODUÇÃO DO CATALISADOR Fe₂O₃/TiO₂ NA PROPORÇÃO 80:20 (% EM MASSA) E USO NO PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR

A. E. R. FREITAS¹, V. S. MADEIRA¹, F. L. SILVA¹,
G.B. SANTOS¹ e R. S. R. NASCIMENTO¹

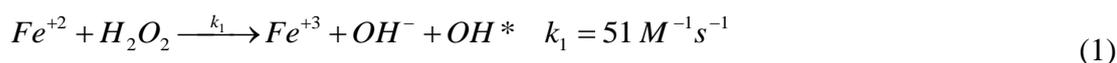
¹ Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: aninhafreitas67@hotmail.com

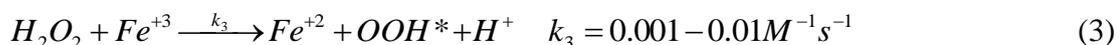
RESUMO - Neste trabalho, um catalisador sólido contendo Fe₂O₃/TiO₂ na proporção 80/20 (% em massa), foi produzido pelo método Pechini, caracterizado e avaliado o seu uso na reação Fenton (para a degradação de Azul de Metileno). A amostra produzida apresentou eficiência e velocidade de degradação do composto orgânico superiores às aquelas obtidas para os catalisadores puros (Fe₂O₃ ou TiO₂), comprovando que há um efeito sinérgico na interação entre o Fe e o Ti, favorável a reação Fenton. Foram realizados experimentos variando-se a concentração de H₂O₂ e avaliando-se a lixiviação de ferro para a solução aquosa. Foi utilizado o modelo de Langmuir-Hinshelwood para ajustar a velocidade da reação, com coeficiente de correlação igual 0,9981, constante cinética da reação igual a 0,22(L/mg)/min e constante de equilíbrio para adsorção de H₂O₂ igual a 0,37L/mg. Ensaios avaliando-se a influência do pH inicial da solução aquosa, irradiação solar, concentração de azul de metileno e de sólidos estão sendo realizados, a fim de propor um mecanismo para a reação.

1. INTRODUÇÃO

Os Processos de Oxidação Avançada (POAs), aplicados ao tratamento de águas e efluentes, são uma alternativa eficiente para a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes. Estes processos se baseiam na geração e uso do radical hidroxila (OH^{*}), que é um forte agente oxidante, com potencial de oxidação, E⁰(OH^{*}/H₂O) = +2,8 V_{NHE} e com constante cinética da reação com valores entre 10⁸ e 10¹¹ M⁻¹s⁻¹ (Bokare e Choi, 2014). Dentre os POAs destacam-se os processos Fenton, homogêneo e heterogêneo.

No sistema Fenton a 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 (Eqs. (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 (Eqs. (4)) (Du *et al.*, 2014).





Um estudo recente realizado por Ramalho *et al.* (2017), mostrou que, no sistema Foto-Fenton Solar, o catalisador sólido Fe_2O_3/TiO_2 , produzido na proporção 60:40 (% em massa), apresentou eficiência e velocidade de degradação do corante azul de metileno, superiores às aquelas obtidas para os dois semicondutores quando isolados (Fe_2O_3 ou TiO_2). Isto sugere que a interação entre o Fe e o 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). Naquele trabalho, entretanto, não foram avaliadas diferentes proporções mássicas (Fe_2O_3/TiO_2), e nem avaliado o efeito da temperatura de calcinação na qualidade das amostras produzidas. Neste trabalho foi produzido um catalisador a base de Fe_2O_3/TiO_2 , na proporção 80:20 (% em massa), e avaliada a eficiência deste catalisador na degradação do corante Azul de Metileno por reação Foto-Fenton Solar.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Produção do catalisador

A síntese dos catalisadores foi por um método Pechini modificado (Pechini, 1967). 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 vigorosa agitação, seguido da adição de sulfato ferroso. 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 24 h. 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 $400^\circ C$, $450^\circ C$ e $500^\circ C$ por 2 h. Amostras puras de Fe_2O_3 e TiO_2 , foram produzidas pelo mesmo método, a fim de compará-las com a amostra de $Fe_2O_3/TiO_2 - 80/20$. As amostras foram caracterizadas por Difractometria de Raios-X, área superficial BET e Espectroscopia no Infravermelho.

2.2. Experimentos de Foto-Fenton Solar

Os ensaios para avaliar a atividade catalítica das amostras foram realizados em batelada, sob irradiação solar, no período das 10:00 h da manhã até as 14:00 h da tarde. Em um ensaio típico, 500mL da solução aquosa, contendo 50mg/L do corante (Azul de Metileno), foram submetidos ao contato de 0,05g do catalisador, com a introdução de 0,5L/min de ar, pH inicial igual a 6,0 e concentração inicial de H_2O_2 igual a 10mg/L. Inicialmente foram realizados experimentos com as amostras de $Fe_2O_3/TiO_2 - 80/20$, calcinadas em diferentes temperaturas (400 , 450 e $500^\circ C$). Selecionada a amostra com maior eficiência na reação Foto-Fenton, realizaram-se experimentos comparativos entre essa amostra e as amostras puras de TiO_2 , Fe_2O_3 , bem como $Fe_2O_3/TiO_2 - 60/40$ (Ramalho *et al.*, 2017). Na sequência, variou-se a concentração de peróxido de hidrogênio e avaliou-se a lixiviação do Ferro para a solução aquosa

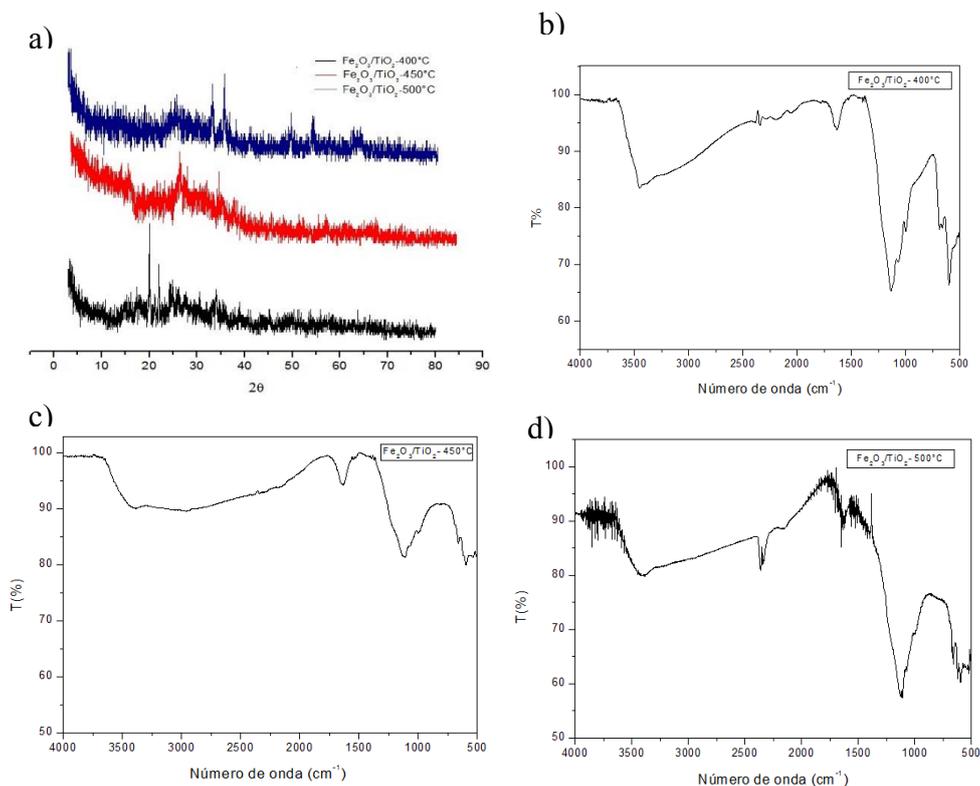
(Fenton homogêneo versus heterogêneo). Em todos os experimentos alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-definidos, centrifugadas e analisadas em um espectrofotômetro de UV-Visível (Shimadzu-1280) no comprimento de onda 665 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização das amostras

Na Figura 1 (a) observa-se as análises de DRX para as amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - 80/20, calcinadas em diferentes temperaturas. As amostras produzidas apresentaram baixa cristalinidade, sendo possível identificar somente os picos característicos da hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), nas amostras calcinadas a 450°C e 500°C , conforme ficha cristalográfica 9015065.

Figura 1- (a) DRX das amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - 80/20 e IV das amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - 80/20 calcinada à (b) 400°C (c) 450°C (d) 500°C



Os espectros de absorção no infravermelho para as amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ - 80/20, calcinadas em diferentes temperaturas podem ser observados na Figura 1 (b, c, d). As vibrações de hidroxila (O-H) na região de 3431 a 1624 cm^{-1} são mais intensas para a amostra calcinada a 450°C . Observa-se, principalmente para essa amostra, absorção em comprimentos de onda abaixo de 574 cm^{-1} correspondente às vibrações de estiramento Fe-O referente às principais bandas relativas à estrutura da hematita, resultado que confirma a análise de DRX. Além disso, a análise apresenta os precursores da síntese, representada pelas ligações C-O na região de 1050 cm^{-1} . As vibrações da ligação O-Ti-O, correspondentes a região 400 - 600 cm^{-1} , da fase TiO_2 , como aponta Costa *et al.* (2006), podem estar camufladas pelos picos da hematita, uma vez que possui aproximadamente a mesma banda característica.

3.2. Processo Foto-Fenton Solar para a Degradação de Azul de Metileno

3.2.1 Avaliação entre as amostras de catalisador

A cinética de remoção de cor está apresentada na Figura 2 (a), no sistema Foto-Fenton, realizado em pH 6,0, com as amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -80/20, calcinadas a 400°C, 450°C e 500°C. Todas as amostras apresentaram elevadas taxas e eficiências na remoção de cor, sendo a amostra calcinada a 450°C, (FeTi450), aquela que apresentou o melhor resultado, com 96,5% de remoção da cor em apenas 10 minutos de reação. O branco, amostra sem catalisador, apresentou 10% de remoção de cor, associada à fotólise do corante além da oxidação homogênea com o H_2O_2 . Na Figura 2 (b), observa-se que a amostra de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -80/20, calcinada a 450°C, apresenta eficiência e velocidade de degradação do corante, superiores às encontradas para os dois catalisadores isolados (Fe_2O_3 ou TiO_2). Isto comprova o efeito sinérgico da interação entre o Fe e o Ti no catalisador. Sugere-se, neste caso, que a interação entre o Fe e o Ti atuou aumentando a velocidade da redução de Fe^{+3} para Fe^{+2} , regenerando a espécie ativa para a reação Fenton. Na figura 2 (c) é apresentado um comparativo entre a amostra de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -80/20 e a amostra de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 60/40 produzida por Ramalho *et al.* (2017). Observa-se que a proporção 80/20, foi mais vantajosa para a reação Foto-Fenton, visto que, apresentou uma maior porcentagem de remoção de cor do corante azul de metileno. A Tabela 1 resume os valores obtidos para a velocidade inicial da reação e % de remoção de cor.

Figura 2 – Avaliação entre as amostras de catalisador. (a) Foto-Fenton com as amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -80/20, calcinado a 400°C, 450°C e 500°C. (b) Foto-Fenton com as amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -80/20, Fe_2O_3 e TiO_2 . (c) Foto-Fenton com as amostras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ em diferentes proporções.

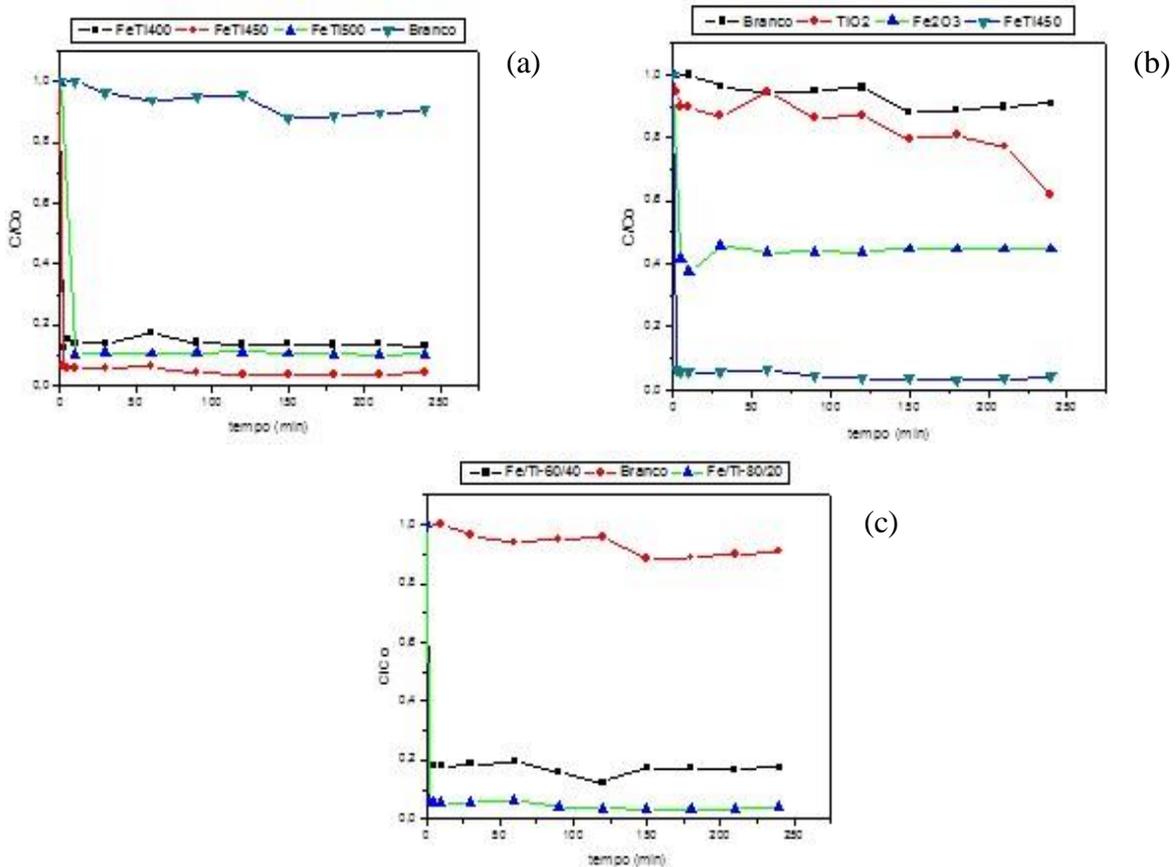


Tabela 1- Velocidade Inicial de reação e porcentagem de remoção de cor para todas as amostras avaliadas

Amostra	% remoção	Vi, (mg/L)/min
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ - 400°C	86,58	21,91
Fe₂O₃/TiO₂ - 450°C	96,46	23,68
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ - 500°C	89,51	4,59
Fe ₂ O ₃	55,56	4,33
TiO ₂	22,76	1,31

3.2.2 Variação na concentração de H₂O₂ e Lixiviação de Ferro para solução aquosa

Utilizando-se como catalisador a amostra de Fe₂O₃/TiO₂-80/20, variou-se a concentração de peróxido de hidrogênio, na faixa de 4 até 24mg/L. Os resultados da Figura 3 (a) indicam uma grande dependência da velocidade e eficiência da reação com a concentração de H₂O₂, obtendo-se aproximadamente 100% de remoção da cor para uma concentração de 24 mg/L. Pela análise da amostra sem H₂O₂ (somente com o sólido), juntamente com o branco obtido nos ensaios anteriores, conclui-se que não há adsorção do corante no catalisador, pelo menos nessa faixa de pH (6,0). Plotando-se a velocidade inicial da reação em função da concentração inicial de H₂O₂, Figura 3 (b), observa-se claramente uma dependência da velocidade da reação de acordo com o modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 5). Neste caso, os valores do coeficiente de correlação - R², constante intrínseca da reação - k₁ e constante de equilíbrio, ajustados para a amostra de Fe₂O₃/TiO₂-80/20, estão listados na Tabela 2. É possível observar o aumento na constante intrínseca da reação, bem como na constante de equilíbrio, quando da utilização da proporção 80/20 (versus) 60/40.

Um ensaio avaliando-se a lixiviação de ferro para a solução aquosa, (a partir da amostra Fe₂O₃/TiO₂-80/20), foi realizado nos mesmos parâmetros dos testes anteriores (C_{AM}=50mg/L; pH_{inicial}=6,00; C_{catalisador}=0,1g/L; ar=0,5L/min; C_{H2O2}=10mg/L), neste caso, a % de remoção de cor foi de 94,28%, e a quantidade de ferro lixiviado para a solução aquosa é mostrada na Figura 3 (c). Observa-se que um máximo de 5% do ferro presente no sólido foi liberado para a solução aquosa, confirmando que a reação tem caráter heterogêneo e não homogêneo.

Figura 3- Foto-Fenton com Fe₂O₃/TiO₂-80/20. (a) Variação da concentração de H₂O₂ (b) Velocidade inicial da reação versus a concentração de H₂O₂ (c) Avaliação da lixiviação de ferro para a solução aquosa

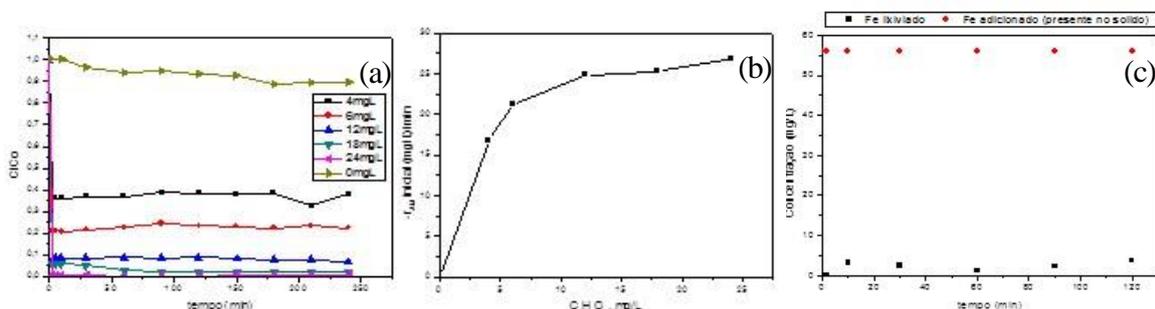


Tabela 2- Ajuste a lei de velocidade da reação ao modelo Langmuir-Hinshelwood

Amostra	Coefficiente de correlação, R ²	Constante intrínseca, k ₁ (L/mg)/min	Constante de equilíbrio, K ₂ (L/mg)
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ – 80/20	0,9981	0,22	0,37
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ – 60/40	0,9941	0,07	0,14

$$-r_A|_{inicial} = \frac{k_1 C_{AM} C_{H_2O_2}}{1 + K_2 C_{H_2O_2}} \quad (5)$$

4. CONCLUSÃO

Foi produzido um catalisador sólido contendo Fe₂O₃/TiO₂ na proporção 80/20 (% em massa) e avaliado o seu uso na reação Fenton em pH 6,0 (para a degradação de Azul de Metileno). O catalisador apresentou eficiência e velocidade de degradação do composto orgânico superiores àquelas obtidas para os catalisadores puros (Fe₂O₃ ou TiO₂), comprovando que há um efeito sinérgico na interação entre o Fe e o Ti, favorável a reação Fenton. Foi utilizado o modelo de Langmuir-Hinshelwood para ajustar a velocidade da reação, com coeficiente de correlação igual 0,9981, constante cinética da reação igual a 0,22(L/mg)/min e constante de equilíbrio para adsorção de H₂O₂ igual a 0,37 L/mg. Avaliou-se a lixiviação de ferro para a solução aquosa, onde foi possível observar um máximo de 5% de lixiviação do ferro presente no sólido, confirmando que a reação tem caráter heterogêneo e não homogêneo.

5. REFERÊNCIAS

- BOKARE, A.D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in oxidation processes. *J. Hazard. Mater.*, v. 275, p.121-135, 2014.
- COSTA, A.C.F.M.; VILAR, M.A.; LIRA, H.L.; KIMINAMI, R.H.G.A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica*, v. 52, p. 255-259, 2006.
- DU, Y.; ZHAO, L.; ZHANG, Y. Roles of TaON and Ta₃N₅ in the visible-Fento-like degradation of atrazine. *J. Hazard. Mater.*, 267, 55-61, 2014.
- PECHINI, M. P. Metodology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating. Method using the same to for a capacitor. Us Patent 3.330.697, 1967.
- 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 Internation Water Association Publishing, 2017.