

Fotocatalisadores de óxido de ferro suportados em carvão ativado para a degradação de corante têxtil

Augusto Verdi Reichert, Juliana Santos Delava, Leila Denise Fiorentin-Ferrari, Veronice Slusarski-Santana

Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua da Faculdade, 645, 85903-000, Toledo, PR.

E-mail autor correspondente: augusto.reichert@unioeste.br

Artigo enviado em 06/11/2019, aceito em 12/12/2019.

Resumo: Fotocatalisadores de óxido de ferro suportados em carvão ativado foram preparados pelos métodos de impregnação seca e úmida, caracterizados e aplicados na degradação fotocatalítica de solução contendo corante têxtil (*C.I. Reactive Blue 222* ou *C.I. Reactive Blue 250*). Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), ponto de carga nula (pH_{PCZ}) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os testes fotocatalíticos foram realizados pela exposição das soluções de corante (10 mg L^{-1}) contendo 1 g L^{-1} de cada fotocatalisador à radiação UV durante 300 min. Os resultados de caracterização dos catalisadores suportados evidenciaram a presença de óxido de ferro nas fases magnetita e hematita, assim como a estrutura tipo “colmeia” e o pH_{PCZ} neutro (7,0-7,3), ambos característicos do carvão ativado. Os resultados dos testes fotocatalíticos mostraram que os materiais sintetizados foram eficientes na degradação dos corantes com descoloração superior a 90% após 300 min de irradiação UV. Dentre os catalisadores avaliados, o 5% $\text{Fe}^{+3}/\text{CA}(\text{s})$ apresentou a maior fotoatividade, devido a menor formação de aglomerados de óxido de ferro sobre a superfície do carvão ativado, viabilizando a ativação das partículas de óxido. Este catalisador também se mostrou eficiente no ensaio de reuso, evidenciando a possibilidade de sua aplicação no tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-chave: impregnação, fotocatalise, descoloração.

Activated carbon-supported iron oxide photocatalysts for textile dye degradation

Abstract: Activated carbon-supported iron oxide photocatalysts were prepared by incipient and wet impregnation methods, characterized and applied in photocatalytic degradation of textile dye-containing solution (*C.I. Reactive Blue 222* or *C.I. Reactive Blue 250*). The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), zero charge point (pH_{ZCP}) and scanning electron microscopy (SEM). The photocatalytic tests were performed by exposing dye solutions (10 mg L^{-1}) containing 1 g L^{-1} of each photocatalyst to UV radiation for 300 min. The characterization results of the supported catalysts showed the presence of iron oxide in the magnetite and hematite phases, as well as the honeycomb-like structure and neutral pH_{ZCP} (7.0-7.3), both characteristic of activated carbon. The results of photocatalytic tests showed that the synthesized materials were efficient in the degradation of dyes with discoloration greater than 90% after 300 min of UV irradiation. Among the evaluated catalysts, 5% $\text{Fe}^{+3}/\text{CA}(\text{s})$ showed the highest photoactivity, due to the lower formation of iron oxide agglomerates on the activated carbon surface, enabling the activation of the oxide particles. This catalyst was also

efficient in the reuse test, evidencing the possibility of its application in the treatment of textile effluents.

Keywords: impregnation, photocatalysis, decoloration.

Introdução

Os efluentes das indústrias têxteis estão entre os maiores poluidores quando se refere ao meio aquático. Isto ocorre pois, no final do processo de tintura de fibras, há a lavagem em banhos correntes a fim de retirar o excesso de corante natural ou sintético não fixado à fibra nas etapas precedentes (CORREIA et al., 2018), o que gera efluentes com intensa coloração e elevada carga orgânica. Estes efluentes, quando dispostos inadequadamente no meio ambiente, podem comprometer a fotossíntese de plantas aquáticas, as populações microbianas e os mamíferos (EL-HADDAD et al., 2014).

Devido à necessidade de submeter os efluentes têxteis a tratamentos adequados antes do descarte, têm se intensificado os estudos a respeito dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), isto pois, sua inespecificidade viabiliza a sua utilização na degradação de substratos de qualquer natureza química orgânica. Os POAs são processos que se baseiam na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o qual possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes eficientemente (FIOREZE et al., 2014). Dentre esses POAs, tem-se a fotocatalise heterogênea, um método vantajoso tanto pela sua eficiência quanto pelo baixo custo quando comparado aos demais processos, além da não formação de lodo (BELLIDO et al., 2019).

A fotocatalise heterogênea é um processo baseado na ativação de um semicondutor (catalisador) por luz solar

ou artificial. O semicondutor, ao absorver os fótons, sofre ativação e elétrons são transferidos da banda de valência para a banda de condução a partir de saltos eletrônicos, gerando pares elétrons/lacuna (e^-/h^+). As "lacunas positivas", ao reagirem com a água adsorvida, formam os radicais $\bullet\text{OH}$ por meio de reações redox (BELLIDO et al., 2019).

Diversos são os catalisadores que podem ser empregados em fotocatalise, os principais são TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 e Fe_2O_3 (SLUSARSKI-SANTANA et al., 2017). Em estudo realizado por Kirchner et al. (2018), nota-se que catalisadores à base de ferro possuem baixo custo e inocuidade toxicológica, sendo dessa forma, uma boa alternativa como catalisador.

Ademais, para o aumento da atividade fotocatalítica, pode-se imobilizar o catalisador em um suporte, pois as propriedades do suporte podem influenciar diretamente no desempenho do catalisador, aumentando sua área superficial e viabilizando processos de recuperação e reutilização dos fotocatalisadores. Dentre os suportes, o carvão ativado é utilizado com frequência em sistemas de tratamento de água, devido a sua estrutura porosa e os grupos químicos que se encontram em sua superfície (RANGKOOY et al., 2018). Desta forma, busca-se um método de impregnação eficiente, o qual conserve as características do óxido e do suporte, de forma a favorecer as características finais do catalisador (ZHANG et al., 2007).

Os métodos mais utilizados são a impregnação úmida e a impregnação seca ou úmida incipiente. Ambos os

métodos consistem em colocar a solução precursora do óxido ou metal a ser impregnado e o suporte em contato sob agitação constante, evaporar o solvente e então, secar e/ou calcinar o material (SUPPINO et al., 2015). A diferença entre os métodos está apenas no volume da solução precursora utilizada, na impregnação seca, utiliza-se apenas o volume necessário para o preenchimento dos poros do suporte, enquanto que na impregnação úmida, o solvente encontra-se em excesso (MELO et al., 2015).

Desta forma, este trabalho objetivou a síntese de catalisadores de óxido de ferro suportados em carvão ativado, variando-se o teor de Fe^{+3} e o método de impregnação (úmida e seca), assim como a caracterização e aplicação destes catalisadores na degradação fotocatalítica de soluções contendo corantes têxteis.

Material e Métodos

Síntese dos catalisadores suportados

Para a síntese dos catalisadores utilizando o método da impregnação úmida, preparou-se uma solução aquosa de nitrato de ferro nonahidratado (Synth), em quantidade suficiente para obter-se 5% e 10% (m/m) de Fe^{+3} em relação ao catalisador pronto. Misturou-se essa solução ao carvão ativado comercial (Synth), previamente seco a 100°C por 24 h, na proporção de 10:1 (v/m). A dispersão foi levada para o rotaevaporador à 80°C sob vácuo, para que a água evaporasse, e o material resultante foi seco a 100°C por 24 h em estufa e calcinado em mufla a 500°C por 5 h, sem avaliação de perda de massa do carvão. Desta forma, obteve-se assim, os catalisadores $5\%\text{Fe}^{+3}/\text{CA}(\text{u})$ e $10\%\text{Fe}^{+3}/\text{CA}(\text{u})$.

Para a síntese dos catalisadores via impregnação seca, preparou-se, da

mesma maneira, uma solução aquosa de nitrato de ferro nonahidratado (Synth), em quantidade suficiente para obter-se 5% e 10% (m/m) de Fe^{+3} em relação ao catalisador pronto. Esta solução foi gotejada sobre carvão ativado, previamente seco a 100°C por 24 h, nas proporções de 2:1 (v/m) para o teor de 5% e 1:1 (v/m) para o teor de 10%, sob mistura manual com pistilo, até a obtenção de uma pasta. O material resultante foi então, seco a 100°C por 24 h em estufa e calcinado em mufla a 500°C por 5 h, sem avaliação de perda de massa do carvão. Assim, obteve-se os catalisadores $5\%\text{Fe}^{+3}/\text{CA}(\text{s})$ e $10\%\text{Fe}^{+3}/\text{CA}(\text{s})$.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram submetidos a três técnicas de caracterização. Com a finalidade de identificar a estrutura cristalina dos catalisadores, realizou-se a análise de difração de raios X (DRX) em equipamento Difrátômetro de raios X Bruker D8 Advance, radiação $\text{CuK}\alpha$, modo 2θ com varredura entre 5 e 80° , tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade 2°min^{-1} e intensidade de 2000cps. Para identificação dos planos cristalinos, os difratogramas foram comparados com o banco de dados JCPDS.

Para avaliar as características superficiais dos catalisadores suportados, o ponto de carga nula (pH_{PCZ}) dos catalisadores foi determinado. O procedimento seguiu a metodologia descrita por Slusarski-Santana et al. (2017). Em 11 erlenmeyers, adicionou-se 50 mL de solução aquosa de NaCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e o pH de cada solução foi ajustado entre 2 e 12, utilizando soluções de NaOH ($0,01$ e 5 mol L^{-1}) e HCl ($0,01$, $2,5$ e $5\% \text{ v/v}$). Em cada erlenmeyer, adicionou-se 0,1 g de catalisador, agitando-se estas dispersões

a 150 rpm por 24 h à temperatura ambiente ($25\pm 3^\circ\text{C}$), para então, aferir-se o pH de equilíbrio. O pH_{PCZ} foi determinado para a condição em que o pH não variou ($\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$).

A partir da técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível avaliar a morfologia dos catalisadores preparados. A análise foi realizada em microscópio Shimadzu SuperScan SS-550 após metalização de cada catalisador com ouro via processo de "sputtering", durante 60 s em instrumento Shimadzu IC-50 ION COAT.

Experimentos fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados em unidade reacional composta por quatro reatores batelada de vidro do tipo PYREX com 25 cm de diâmetro, e uma lâmpada de vapor de mercúrio (Osram, 250 W), sem a cobertura de vidro emitindo preferencialmente radiação UV, a qual encontrava-se localizada no centro da unidade reacional, a 62 cm acima dos quatro reatores.

Em cada reator, foram adicionados 500 mL de solução de corante (10 mg L^{-1} de RB 222 ou de RB 250) e 1 g L^{-1} de catalisador (5% Fe^{+3} /CA(u), 10% Fe^{+3} /CA(u), 5% Fe^{+3} /CA(s) ou 10% Fe^{+3} /CA(s)) e a dispersão foi mantida no escuro por 30 min e posteriormente irradiada durante 300 min. Coletaram-se amostras em intervalos de 30 min, centrifugadas a 5000 rpm por 5 min (Centrífuga SL-5M Spinlab) e analisadas por espectrofotometria UV-Vis (Shimadzu UV-1800) entre 200 e 800 nm. A temperatura do meio reacional foi monitorada durante as coletas e também se avaliou o pH (pHmetro TECNAL pH METER TEC-2) e a condutividade elétrica (condutivímetro ON COM 500) das amostras finais e iniciais.

Também foram realizados testes de fotólise, sem a presença de catalisador, e de adsorção, sem a presença de luz, nas mesmas condições dos testes fotocatalíticos. Além disso, realizou-se ensaio de reuso do catalisador que apresentou maior eficiência fotocatalítica. Para isto, o catalisador foi separado após o término do teste fotocatalítico (1º ciclo), seco por 24 h à temperatura ambiente ($25\pm 3^\circ\text{C}$) e submetido a um novo teste fotocatalítico (2º ciclo). Todos os ensaios foram realizados em duplicata e como a diferença entre eles ficou abaixo de 3%, optou-se por apresentar apenas os valores médios.

A partir dos espectros de absorção UV-Vis das soluções de corante, determinou-se o comprimento de onda de máxima absorção de cada corante e neste ponto, a eficiência de descoloração das soluções foi determinada, conforme Equação 1:

$$Des(\%) = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq.1})$$

em que C_{inicial} e C_{final} representam a concentração da solução de corante antes e após o tratamento por 300 min, respectivamente.

O modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem, na sua forma exponencial (Equação 2), foi usado para representar os perfis de descoloração e a partir dos ajustes realizados no software ORIGIN, obteve-se os valores para a constante aparente de reação (k_{ap}).

$$\frac{C(t)}{C_{\text{eq}}} = e^{-k_{\text{ap}} \cdot t} \quad (\text{Eq.2})$$

em que C_{eq} é a concentração de equilíbrio após 30 min no escuro, $C(t)$ é a concentração de corante no tempo t de irradiação e k_{ap} é a constante aparente de reação.

Resultados e discussão

Caracterização dos catalisadores suportados

Os resultados da análise de difração de raios X (DRX) estão dispostos na Figura 1. Verificou-se

ausência de picos intensos e bem definidos, apenas um espectro amplo para o carvão ativado, evidenciando sua estrutura amorfa. Resultado condizente ao observado por Brites-Nóbrega et al. (2013).

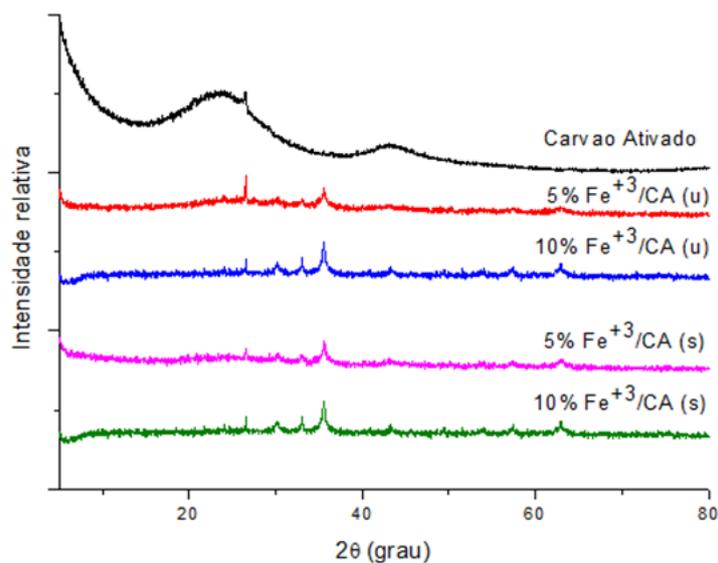


Figura 1. Difrátogramas de raios X dos catalisadores 5%Fe³⁺/CA e 10%Fe³⁺/CA preparados pelos métodos de impregnação úmida (u) e seca (s).

Nos difratogramas dos catalisadores suportados (Figura 1), apesar da baixa relação sinal/ruído proveniente da baixa cristalinidade do material e do pequeno tamanho das partículas, podem ser observados pequenos picos em $2\theta = 26,5; 30,1; 33,0; 35,5; 43,1; 54,0; 57,4$ e $63,0^\circ$, os quais indicam a presença de óxido de ferro nas formas de magnetita ($\approx 60\%$) e hematita ($\approx 40\%$) e comprovam a imobilização do óxido de ferro sobre o carvão ativado. A magnetita, Fe₃O₄, é constituída por íons Fe²⁺ e íons Fe³⁺ (Fe²⁺Fe³⁺O₄) que lhe confere característica magnética e capacidade de absorção de radiação luminosa, enquanto que a hematita (α -Fe₂O₃) apresenta íons Fe³⁺ com característica paramagnética (DINIZ et al., 2015). O tamanho de cristalito para os catalisadores 5%Fe³⁺/CA(u),

10%Fe³⁺/CA(u), 5%Fe³⁺/CA(s) e 10%Fe³⁺/CA(s) foi estimado a partir da equação de Sherrer com $k = 0,9$ (MUNIZ et al., 2016) para $2\theta = 35,5^\circ$ como sendo de 229,0; 224,9; 220,5 e 218,3 Å, respectivamente. Observa-se que o aumento do teor de Fe³⁺ promoveu pequena redução do tamanho do cristalito para os catalisadores preparados pelo método da impregnação seca, indicando redução de cristalinidade das partículas de óxido de ferro formadas.

Em relação aos resultados do ponto de carga nula (pH_{PCZ}), os catalisadores apresentaram praticamente o mesmo pH_{PCZ} (7,1; 7,2; 7,0 e 7,3, para 5%Fe³⁺/CA(u), 10%Fe³⁺/CA(u), 5%Fe³⁺/CA(s) e 10%Fe³⁺/CA(s), respectivamente) e bem próximo ao pH_{PCZ} do suporte (6,9). Este

resultado evidencia a predominância do pH_{PCZ} do carvão ativado, sugerindo a formação de aglomerados de óxido sobre o suporte, uma vez que o pH_{PCZ} da magnetita estaria em torno de 6,4 (MAMINDY-PAJANY et al., 2011) e da hematita, em 5,4 (FLORES et al., 2012).

Na Figura 2 estão expostas as imagens de MEV dos catalisadores

suportados e é possível verificar uma estrutura com formato tipo “colmeia” correspondente ao carvão ativado e a formação de uma quantidade maior de aglomerados nos catalisadores com 10% de Fe^{+3} , sem identificação do seu tamanho, os quais recobriram parte da superfície do suporte, corroborando com o resultado do pH_{PCZ} .

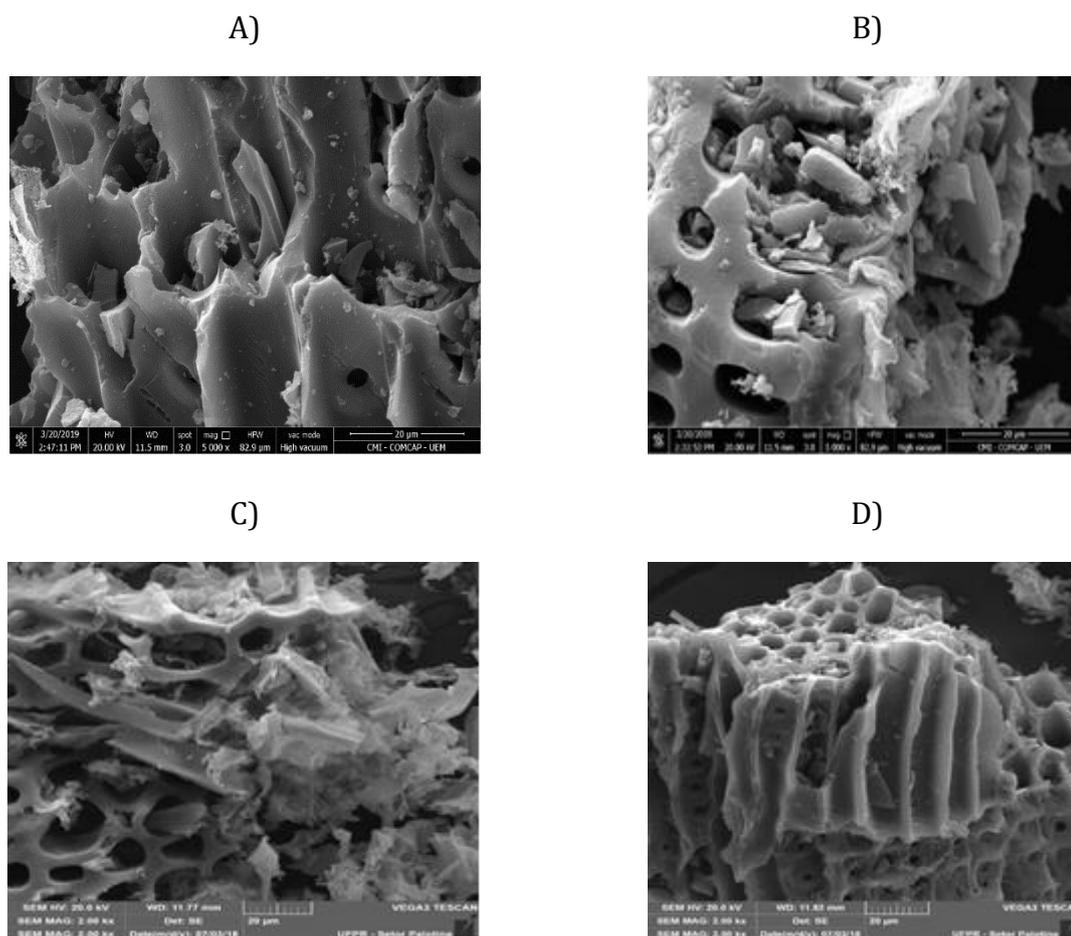


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores (A) 5% Fe^{+3} /CA(s); (B) 10% Fe^{+3} /CA(s); (C) 5% Fe^{+3} /CA(u) e (D) 10% Fe^{+3} /CA(u). Ampliação de 20 μ m.

Atividade fotocatalítica

Os catalisadores suportados foram aplicados em testes de adsorção e degradação de solução dos corantes RB-222 e RB-250 e os resultados de pH e condutividade elétrica das amostras iniciais e finais destes testes, assim como do ensaio de fotólise estão expostos na Tabela 1. Em relação aos resultados de

adsorção, todos os catalisadores apresentaram comportamentos similares. Assim, optou-se por mostrar apenas o resultado de adsorção do catalisador 5% Fe^{+3} /CA(s), a partir do qual observa-se que não houve mudança de pH da solução após 300 min, o que sugere que houve apenas a imobilização/adsorção das moléculas de corante na superfície do catalisador. Já

com relação à fotólise, independente do corante, a redução considerável de pH comprova que houve a quebra das moléculas orgânicas e formação de espécies de caráter ácido (RIBEIRO et al., 2010). Após o tratamento fotocatalítico das soluções usando os catalisadores suportados, houve redução de uma unidade de pH, evidenciando a quebra das moléculas de corantes, porém seguindo um mecanismo diferente em relação ao da fotólise. Nota-se que o pH da solução, após todos os tratamentos, encontra-se de acordo com a legislação brasileira, ou seja, entre 5 e 9 (BRASIL, 2011).

A diferença de mecanismo de degradação entre os tratamentos avaliados também é evidenciado pelos resultados de condutividade elétrica (Tabela 1). O pequeno aumento da condutividade para os ensaios de fotólise indica uma degradação parcial das moléculas, não chegando às espécies inorgânicas responsáveis por aumentar a condutividade. Já para os sistemas fotocatalíticos, a condutividade aumentou consideravelmente, evidenciando que houve a ocorrência de degradação das espécies orgânicas a íons inorgânicos em maior quantidade.

Tabela 1. Resultados de pH e condutividade elétrica das soluções de corantes antes e após os tratamentos por adsorção, fotólise e fotocatalise

Condição	RB-222		RB-250	
	pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
Inicial	8,2	17,2	7,9	16,1
Adsorção*	7,7	22,9	7,3	20,9
Fotólise	5,6	19,0	5,2	21,5
5%Fe ³⁺ /CA(u)	7,3	29,3	7,1	35,1
10%Fe ³⁺ /CA(u)	7,4	30,0	7,2	30,1
5%Fe ³⁺ /CA(s)	7,1	33,7	7,2	29,9
10%Fe ³⁺ /CA(s)	7,0	26,3	7,0	30,0

* Resultado do teste de adsorção com o catalisador 5%Fe³⁺/CA(s).

A partir dos dados de concentração em função do tempo de irradiação, no comprimento de onda de máxima absorção dos corantes (602 nm para o RB-222 e 616 nm para o RB-250), plotou-se os perfis de descoloração por fotocatalise, fotólise e adsorção, os quais podem ser observados na Figura 3. Após os ajustes dos dados experimentais pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood, determinou-se os valores da constante aparente de reação, assim como a eficiência de descoloração de cada tratamento, conforme apresentado na Tabela 2.

Verifica-se, pela Figura 3 e Tabela 2, que a eficiência do tipo de tratamento é função do tipo/estrutura do corante

que está sendo degradado, enquanto que para o RB-222, os processos fotocatalíticos se mostraram mais eficientes, para o RB-250, a descoloração mais rápida (maior k_{ap}) foi obtida com a fotólise. Isto dá-se pela diferença de estrutura entre os corantes, tal que o RB-222 apresenta uma maior quantidade de estruturas azo (-N=N-), quando comparado ao RB-250, que dificulta sua degradação (LALNUNHLIMI e KRISHNASWAMY, 2016). Além disso, o tamanho da estrutura molecular do RB-250 pode dificultar seu acesso às regiões mais internas do catalisador, onde os radicais hidroxila, de vida muito curta, são formados e ao mesmo tempo, este corante pode absorver radiação UV em

maior quantidade, reduzindo o fluxo luminoso que chega até o catalisador para ativá-lo. Já a eficácia da adsorção foi praticamente a mesma para ambos os corantes e consideravelmente inferior em comparação aos testes sob radiação UV, evidenciando a baixa capacidade de adsorção dos catalisadores.

Embora os catalisadores suportados tanto pelo método úmido quanto pelo seco tenham sido similarmente eficientes na descoloração do RB-222 após 300 min de tratamento (Figura 3), nota-se que a remoção de cor foi mais rápida para os catalisadores com teores de 5% de Fe^{+3} (maior k_{ap}). Acredita-se que devido às aglomerações de óxido de ferro terem sido maiores nos catalisadores com 10% de Fe^{+3} , conforme observado nos resultados de DRX e MEV, houve uma sobreposição

das partículas, o que impediu que todas elas fossem devidamente ativadas pela radiação UV, retardando, assim, o processo de degradação. Resultados similares foram observados por Kadirova et al. (2017).

A metodologia de impregnação também influenciou a atividade fotocatalítica dos catalisadores suportados. Com os materiais preparados pelo método seco foram obtidos os maiores valores da constante aparente de reação, apesar da impregnação úmida ser apontada como vantajosa em relação à impregnação seca, devido à maior dispersão do precursor sobre a superfície do suporte (SONG et al., 2016), resultante da maior área de contato entre a solução precursora e o suporte (SARTORE et al., 2019).

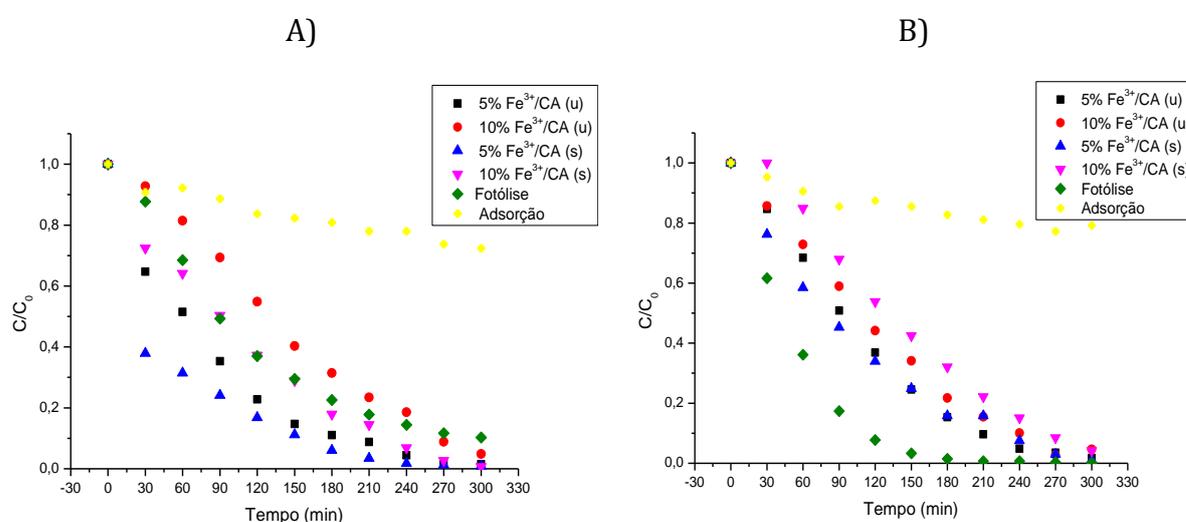


Figura 3. Perfil de descoloração das soluções sintéticas dos corantes A) RB-222 e B) RB-250 após tratamento por adsorção, fotólise e fotocatalise.

Tabela 2. Eficiência de descoloração e constante aparente de reação para os diferentes tratamentos das soluções dos corantes RB-222 e RB-250

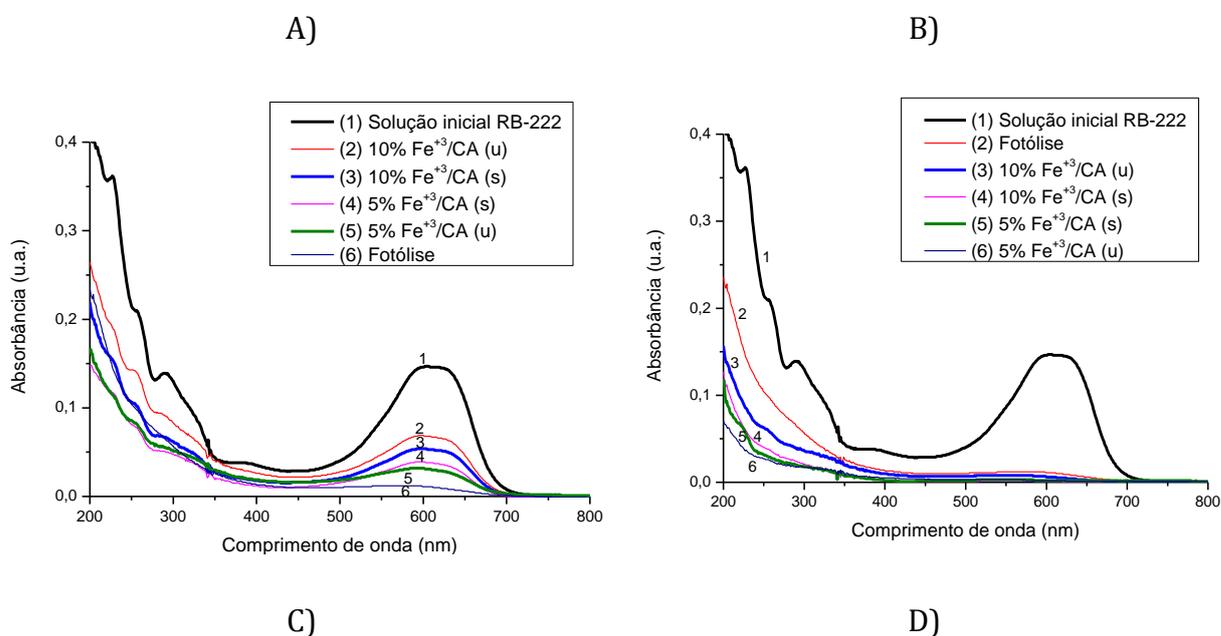
Tratamento	Des (%)		k_{ap} (min^{-1})	
	RB-222	RB-250	RB-222	RB-250
Adsorção*	28	21	-	-
Fotólise	90	99	$0,0077 \pm 0,0003$	$0,0183 \pm 0,0006$
5% Fe^{+3} /CA(u)	98	98	$0,0083 \pm 0,0008$	$0,0058 \pm 0,0011$

10%Fe ³⁺ /CA(u)	96	97	0,0023±0,0007	0,0042±0,0008
5%Fe ³⁺ /CA(s)	99	99	0,0095±0,0010	0,0071±0,0005
10%Fe ³⁺ /CA(s)	95	98	0,0052±0,0004	0,0030±0,0007

* Resultado do teste de adsorção com o catalisador 5%Fe³⁺/CA(s).

Entretanto, neste caso, a maior eficiência da impregnação seca pode ser atribuída ao fato do carvão ativado tratar-se de um suporte hidrofóbico (CHU et al., 2019) e também ao menor volume de solução precursora empregado na impregnação seca, o qual corresponde apenas ao volume necessário para o preenchimento dos poros, sem excesso. Portanto, reduz as chances do precursor não se aderir à superfície do suporte, uma vez que devido ao excesso de líquido empregado no processo de impregnação úmida, em alguns casos, nem todas as moléculas da substância precursora podem ser efetivamente impregnadas no suporte (MEHRABADI et al., 2017).

Os espectros de absorção UV-Vis das soluções de corantes antes e após diferentes tempos de tratamento podem ser visualizados na Figura 4. A redução nas bandas de absorção na região de 400-650 nm evidencia a remoção de grupos cromóforos, enquanto que na região de 300 nm, indica a remoção dos grupos aromáticos (SOUZA e ZAMORA, 2005). Comparando os teores de fase ativa, é possível verificar que os espectros para o catalisador com 5% de Fe³⁺ estão abaixo dos espectros dos com 10% de Fe³⁺ nos dois tempos avaliados, indicando melhor redução desses grupos com o menor teor de ferro, corroborando com a análise dos perfis de degradação (Figura 3 e Tabela 2).



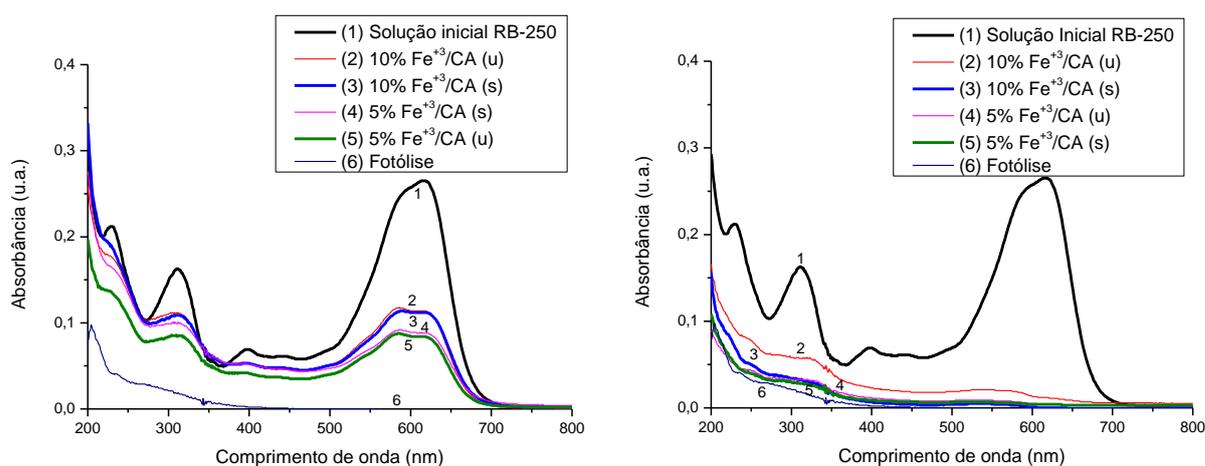


Figura 4. Espectros de absorção UV-Vis das soluções sintéticas de RB-222 tratadas durante (A) 120 min e (B) 300 min e de RB-250 tratadas durante (C) 120 min e (D) 300 min por fotocatalise e fotólise.

Em relação ao método de impregnação, nota-se que o catalisador 5%Fe³⁺/CA(s) se mostrou mais eficiente no término do processo (Figura 4). Desse modo, com base nas análises realizadas, optou-se pela escolha do catalisador 5%Fe³⁺/CA para dar continuidade à pesquisa quanto ao ensaio de reuso, principalmente devido ao seu desempenho, com um aumento de 23% na velocidade de reação em relação a fotólise.

A capacidade de reuso do catalisador 5%Fe³⁺/CA(s) foi avaliada em testes de reuso de 2 ciclos para os corantes RB-222 e RB-250. Os resultados de pH e condutividade destes testes de reuso encontram-se na Tabela 3, os perfis de descoloração podem ser visualizados na Figura 5 e na Tabela 4 são apresentados os valores da eficiência de descoloração e da constante aparente de reação.

Tabela 3. Resultados de pH e condutividade das soluções de corantes antes e após os testes de reuso do catalisador 5%Fe³⁺/CA(s)

Condição	RB-222		RB-250	
	pH	CONDUTIVIDADE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	CONDUTIVIDADE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
Inicial	8,2	17,2	7,9	16,1
5%Fe ³⁺ /CA(s) 1º ciclo	7,1	33,7	7,2	29,9
5%Fe ³⁺ /CA(s) 2º ciclo	7,2	29,5	7,3	26,5

A)

B)

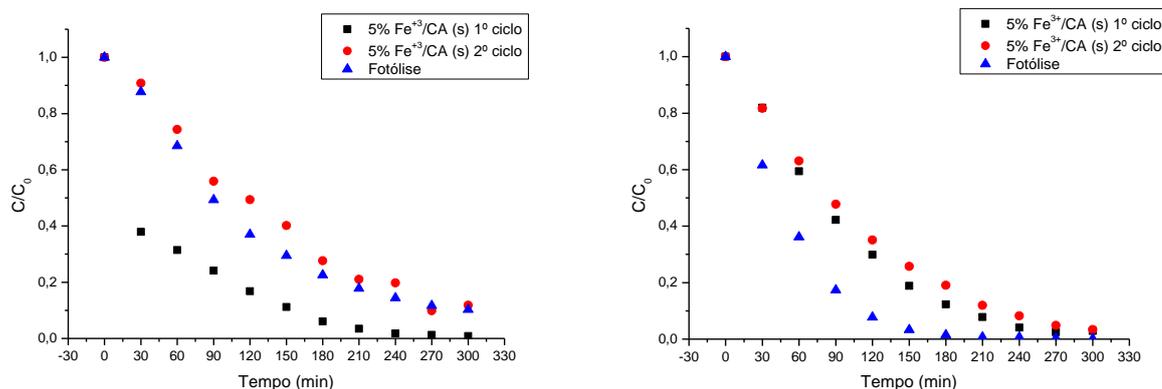


Figura 5. Perfil de descoloração das soluções sintéticas dos corantes (A) *C.I. Reactive Blue 222* e (B) *C.I. Reactive Blue 250* nos ensaios de reuso com o catalisador 5%Fe³⁺/CA(s).

Tabela 4. Eficiência de descoloração e constante aparente de reação para os ensaios de reuso com o catalisador 5%Fe³⁺/CA(s)

Fotocatalisador	Des (%)		k_{ap} (min ⁻¹)	
	RB-222	RB-250	RB-222	RB-250
5%Fe ³⁺ /CA(s) 1º ciclo	97,2	98,6	0,0095±0,0010	0,0071±0,0005
5%Fe ³⁺ /CA(s) 2º ciclo	90,3	96,5	0,0080±0,0006	0,0063±0,0006

Comparando o 1º e 2º ciclo (Tabela 3), verifica-se que não houve diferença de pH após os tratamentos sequenciais, ambos apresentaram redução de uma unidade em relação ao pH inicial das soluções de corantes, devido à oxidação da matéria orgânica. Em relação à condutividade elétrica, observa-se o mesmo comportamento do pH, praticamente não houve diferença entre os ciclos, apenas aumento da condutividade em comparação com a inicial, sendo este aumento atribuído à degradação das moléculas de corante, conforme já discutido.

Avaliando os perfis de descoloração dos testes de reuso (Figura 5), nota-se comportamentos similares entre os dois ciclos, porém, o 2º ciclo mostrou-se menos eficiente que o 1º, possivelmente pela afinidade que o ferro tem em formar complexos com compostos orgânicos que estão adsorvidos na superfície do catalisador, os quais podem ficar alojados nos sítios

ativos que estavam inicialmente disponíveis no 1º ciclo e não estão mais disponíveis no 2º ciclo, ocasionando assim, redução do número de sítios ativos disponíveis (CASTAÑEDA-JUÁREZ et al., 2019). É importante salientar que, mesmo com a reutilização, houve uma boa eficiência de descoloração e uma pequena redução nos valores da constante aparente de reação (Tabela 4), o que indica a possibilidade de reuso desse catalisador suportado.

Conclusões

Catalisadores de óxido de ferro suportados em carvão ativado foram sintetizados satisfatoriamente tanto pelo método da impregnação úmida quanto por impregnação seca. Observou-se a partir da análise de DRX, a presença de magnetita e hematita nos catalisadores suportados. Independentemente do método de

impregnação e do teor de Fe^{+3} , os catalisadores mantiveram o pH_{PCZ} do carvão, assim como sua morfologia, estrutura tipo “colmeia”. Verificou-se, também, que os catalisadores suportados foram eficientes no tratamento dos corantes *C.I. Reactive Blue 222* e *C.I. Reactive Blue 250*, proporcionando descoloração superior a 90% e degradação destes compostos. Com relação ao método de impregnação, os catalisadores sintetizados por ambos os métodos, seco e úmido, apresentaram elevada atividade fotocatalítica, prevalecendo uma maior descoloração e degradação ao se empregar o catalisador preparado por impregnação seca. O teor de fase ativa foi o parâmetro de maior influência, sendo que os melhores resultados foram obtidos com 5% de Fe^{+3} . Nos testes de reuso, verificou-se que o 5% $\text{Fe}^{+3}/\text{CA}(\text{s})$ praticamente manteve sua atividade, podendo ser reutilizado em processos industriais. Desta forma, a fotocatalise heterogênea empregando catalisadores de Fe^{+3} suportados em carvão ativado se mostrou eficiente e satisfatória na degradação de corantes têxteis.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Complexo de Apoio à Pesquisa da UEM pelas análises de MEV e a Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

Referências

BELLIDO, J. D. A.; ALMEIDA, M. M.; COTTA, A. L. S.; JÚLIO, J. P. O.; VAZ, C. A. S. Fotocatálise heterogênea aplicada no tratamento do corante Rodamina B – uso de catalisador de TiO_2 sob radiação UV. *e-xacta*, Belo Horizonte, v. 12, n. 1, p. 11-19, 2019.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de

efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da União. Brasília, 2011.

BRITES-NÓBREGA, F. F.; POLO, A. N. B.; BENEDETTI, A. M.; LEÃO, M. M. D.; SLUSARSKI-SANTANA, V.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, n. 1, p. 61-66, 2013.

CASTAÑEDA-JUARÉZ, M.; MARTINEZ-MIRANDA, V.; ALMAZÁN-SÁNCHEZ, P. T.; LINARES-HERNÁNDEZ, I.; SANTOYO-TEPOLE, F.; VÁZQUEZ-MEJÍA, G. Synthesis of TiO_2 catalysts doped with Cu, Fe, and Fe/Cu supported on clinoptilolite zeolite by an electrochemical-thermal method for the degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 380, p. 111834, 2019.

CHU, C.; YANG, J.; HUANG, D.; LI, J.; WANG, A.; ALVAREZ, P. J. J.; KIM, J. Cooperative Pollutant Adsorption and Persulfate-Driven Oxidation on Hierarchically Ordered Porous Carbon. *Environmental Science & Technology*, v. 53, n. 17, p. 10352-10360, 2019.

CORREIA, J.; MENDONÇA, A. R. V.; SOUZA, S. M. A. G. U.; VALLE, J. A. B. Adsorbents made from textile scraps: preparation, characterization and application for removal of reactive dye. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 20, n. 4, p. 839-853, 2018.

DINIZ, V. C. S.; DANTAS, B. B.; FIGUEIREDO, A. R.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação

- microestrutural e magnética de Fe_3O_4 sintetizada pelo método de reação de combustão. **Cerâmica**, v. 61, n. 359, p. 298-302, 2015.
- EL-HADDAD, M.; REGTI, A.; LAAMARI, M. R.; MAMOUNI, R.; SAFFAJ, N. Use of Fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 5, p. 667-674, 2014.
- FIGLIAREZZA, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **REGET/UFSM**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.
- FLORES, R. G.; ANDERSEN, S. L. F.; MAIA, L. K. K.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, F. P. M. Recovery of iron oxides from acid mine drainage and their application as adsorbent or catalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 111, p. 53-60, 2012.
- KADIROVA, Z. C.; HOJAMBERDIEV, M.; KATSUMATA, K.; ISOBE, T.; MATSUSHITA, N.; NAKAJIMA, A.; OKADA, K. Fe_2O_3 -loaded activated carbon fiber/polymer materials and their photocatalytic activity for methylene blue mineralization by combined heterogeneous-homogeneous photocatalytic processes. **Applied Surface Science**, v. 402, p. 444-455, 2017.
- KIRCHNER, J.; ANOLLECK, J. K.; LÖSCH, H.; KURETI, S. Methanation of CO_2 on iron based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 223, p. 47-59, 2018.
- LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016.
- MAMINDY-PAJANY, Y.; HUREL, C.; MARNIER, N.; ROMÉO, M. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. **Desalination**, v. 281, p. 93-99, 2011.
- MEHRABADI, B. A. T.; ESKANDARI, S.; KHAN, U.; WHITE, R. D.; REGALBUTO, J. R. Chapter One - A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. **Advances in Catalysis**, v. 61, p. 1-35, 2017.
- MELO, G. T.; CARVALHO, D. R.; ZANCHET, D. Análise do impacto do método de impregnação em catalisadores Pt/ CeO_4 na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICAMP, XXIII, 2015, Campinas. Anais. Campinas: Unicamp.
- MUNIZ, F. T. L.; MIRANDA, M. A. R.; MORILLA DOS SANTOS, C.; SASAKI, J. M. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. **Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances**, v. 72, n. 3, p. 385-390, 2016.
- RANGKOOY, H. A.; TANHA, F.; JAAFARZADEH, N.; MOHAMMADBEIGI, A. The influence of ZnO-SnO₂ nanoparticles and activated carbon on the photocatalytic degradation of toluene using continuous flow mode. **Medical Gas Research**, v. 7, n. 4, p. 260-264, 2018.
- RIBEIRO, J. P.; ARAÚJO, D. S.; SOUSA, F. W.; CORREIA, L. M.; FILHO, N. S. M.; NASCIMENTO, R. F. Uso do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ - Adsorção no tratamento de

- efluente têxtil. **DAE**, ed. 183, p. 4-8, 2010.
- SARTORE, D. M.; ASSAF, E. M.; THYSSEN, V. V. Effect of preparation method on the performance of Ni/MgO-SiO₂ catalysts for glycerol steam reforming. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 4, p. 947-958, 2019.
- SLUSARSKI-SANTANA, V.; CRIPA, C. R. B.; POZZEBON, L.; FALLAVIGNA, V. Comparação entre a Atividade Fotocatalítica do ZnO e TiO₂ Suportados em Zeólita 3A na Degradação do Corante C.I. Reactive Blue 250. In: ENCONTRO DE PESQUISA DA FATEB, 1, 2017, Telêmaco Borba. Anais. Telêmaco Borba: FATEB, 5p.
- SONG, X.; DONG, X.; YIN, S.; WANG, M.; LI, M.; WANG, H. Effects of Fe partial substitution of La₂NiO₄/LaNiO₃ catalyst precursors prepared by wet impregnation method for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 526, p. 132-138, 2016.
- SOUZA, C. R. L.; ZAMORA, P. P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 28, p. 226-228, 2005.
- SUPPINO, R.S.; LANDERS, R.; COBO, A. J. G. Effects of the activation method on the performance of base metal catalysts prepared by wet impregnation for toluene hydrogenation in liquid phase. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 114, n. 1, p. 296-309, 2015.
- WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. **Science of The Total Environment**, article 135023, 2019.
- ZHANG, Y.; LIU, Y.; YANG, G.; SUN, S.; TSUBAKI, N. Effects of impregnation solvent on CO/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: A highly active and stable catalyst with bimodal sized cobalto particles. **Applied Catalysis A:General**, v. 321, n. 1, p. 79-85, 2007.