

SÍNTESE E APLICAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO À DEGRADAÇÃO DO CORANTE ORGÂNICO AZUL DE METILENO POR MEIO DO PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO

João Vinícius Valença Santos¹, Daniel Sâmek Santana Nunes², Robson Almeida Silva³, Mayana Silva Bessa Leite⁴, Fábio Wellington Andrade de Jesus⁵.

RESUMO

Diante do volume cada vez maior de efluentes lançados no meio ambiente, se faz necessário o desenvolvimento constante de materiais e métodos capazes de remover ou degradar poluentes persistentes. Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POA's) aparecem como uma alternativa viável, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, uma vez que seus processos são mais concisos, com menos etapas de processamento à obtenção de efluentes com qualidade e enquadramento padrão para lançamento em corpos aquáticos. Dentre os diversos POA's, um método alternativo que tem sido tema de pesquisas é o processo Fenton heterogêneo, que consiste na utilização de sólidos à base de óxido de ferro que, em contato com o peróxido de hidrogênio geram radicais hidroxila – agentes que promovem a degradação da matéria orgânica por oxidação. O presente estudo visou a síntese de catalisadores férricos a partir de dois precursores distintos, cloreto férrico (ClFe_3) e nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), para serem empregados em reações de Fenton heterogêneo, na degradação do corante orgânico azul de metileno, modelo de contaminante. Os resultados obtidos às reações de Fenton heterogêneo empregando os catalisadores sintetizados indicam que estes materiais têm potencial de aplicação no tratamento de águas residuais, especificamente na degradação de corantes orgânicos, contribuindo assim para o meio ambiente.

Palavras-chave: Catalisadores, Fenton heterogêneo, Tratamento de efluentes.

INTRODUÇÃO

Os corantes orgânicos são amplamente utilizados pelas indústrias para a pintura têxtil, impressões e até mesmo para colorir alimentos. Um dos maiores problemas em relação aos efluentes têxteis é a coloração dos mesmos. Estes efluentes contêm uma variedade de compostos e substâncias tóxicas e não biodegradáveis, que são prejudiciais não somente à organismos aquáticos, mas também à saúde humana, o que levou a poluição por corantes em águas residuais ser um desafio que tem atraído atenção dos órgãos de fiscalização e sociedade civil [1,2].

Os principais métodos usualmente empregados para remoção de poluentes orgânicos em águas residuais incluem tratamento eletroquímico [3], processos oxidativos avançados (POA's) [4,5], floculação [6], separação por membrana [7], adsorção [8], etc. Os POA's normalmente envolvem a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), uma espécie com forte capacidade de oxidação para degradar os poluentes persistentes em pequenas moléculas pouco tóxicas ou não tóxicas [9]. A reação de Fenton é um dos métodos mais promissores entre os POA's, que geralmente usam um catalisador férrico (como o FeO_3) para desencadear a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em radicais hidroxila [10].

¹ Graduando em Química com atribuições tecnológicas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus Itapetinga-BA, j.viniciusgmql@gmail.com.

² Graduando em Química com atribuições tecnológicas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus Itapetinga-BA, daniel_samek123@hotmail.com.

³ Graduando em Química com atribuições tecnológicas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus Itapetinga-BA, robsonalmeida74@gmail.com.

⁴ Professora Mestre, Departamento de Ciências exatas e naturais, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus Itapetinga-BA, mayanabessa@uesb.edu.br.

⁵ Professor Mestre, Departamento de Ciências exatas e naturais, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus Itapetinga-BA, fwandrade@uesb.edu.br.

Este método tem mostrado boas perspectivas na degradação de poluentes orgânicos devido às suas vantagens como alta eficiência, simplicidade e materiais renováveis [11], o que faz com que a síntese seja de baixo custo (uma vez que os precursores dos catalisadores férricos são acessíveis) e sua aplicação exige menos etapas, diminuindo, também, o custo da aplicação.

De acordo com o supracitado, os estudos e desenvolvimento de tecnologias para o tratamento eficaz de corantes orgânicos em águas residuais tem sido considerado como uma garantia importante para a sustentabilidade econômica e menor impacto ambiental de origem antrópica.

Dado o exposto, o presente estudo objetivou sintetizar e aplicar de maneira comparativa materiais férricos obtidos a partir de diferentes sais precursores – cloreto férrico (ClFe_3) e nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) – para atuarem como catalisador na reação de Fenton heterogêneo frente ao corante azul de metileno, que foi empregado como modelo de contaminante, uma vez que sua estrutura orgânica cíclica é representativa e complexa, muito estável à luz, calor e oxidação, e, portanto, de difícil degradação, similar à maioria dos corantes empregados na indústria têxtil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram feitas soluções individuais na concentração 0,25 M dos dois sais precursores dos respectivos materiais férricos em béqueres de 250 ml, sendo o catalisador obtido do cloreto férrico (FeCl_3) designado C1 e o oriundo do nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) como C2.

Por meio de uma bomba peristáltica, a solução de cloreto férrico (FeCl_3) foi colocada em contato com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 25% gota a gota para que a reação ocorresse de maneira gradativa, evitando-se assim a formação de clusters; esse método de síntese empregado é conhecido como sol-gel, que se constitui em obter um precipitado em forma de gel através da reação de um sal de partida, que contém a espécie de interesse, nesse caso o ferro, com um agente precipitante. Similarmente, foi feito o mesmo processo com o nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$).

Após o contato entre agente precursor e precipitante, o sol-gel obtido para cada um dos precursores foi submetido à agitação magnética por 30 minutos para promover a interação entre as espécies do meio; em seguida, o material foi reservado para que houvesse a maturação e decantação da fase sólida. Após, foram realizadas 4 lavagens com água deionizada aquecida a 60 °C para a remoção de contra íons presentes na fase líquida. Em seguida, os materiais foram levados à estufa por 24 horas para secagem; após, os materiais foram triturados e levados à mufla, onde foram calcinados a uma temperatura de 500 °C/2 horas, com rampa de aquecimento de 10°C/minuto. Por fim, os materiais calcinados foram macerados, identificados (C1 e C2, de acordo com o precursor) e reservado à aplicação na reação de Fenton heterogêneo.

Os ensaios realizados com os catalisadores sintetizados foram feitos em triplicatas. Cada sistema em estudo foi composto por solução de azul de metileno 12 mg/L, sendo esta adicionada em alíquotas de 10 ml em tubos falcon contendo 10 mg da amostra C1, onde foram adicionados 250 µl de peróxido de hidrogênio (30% v/v), após, cada tubo foi levado à um sistema orbital sob agitação e as replicatas retiradas respectivamente nos intervalos de tempo de 15, 30, 45 e 60 minutos; as mesmas foram centrifugadas por 5 minutos e levadas à leitura em espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu – modelo UV-1800) para medição da absorbância final em 665nm (absorbância máxima do azul de metileno). A porcentagem de degradação foi dada pela Equação 1, abaixo:

$$P (\%) = \frac{(\text{Abs}_o - \text{Abs}_e)}{\text{Abs}_o} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

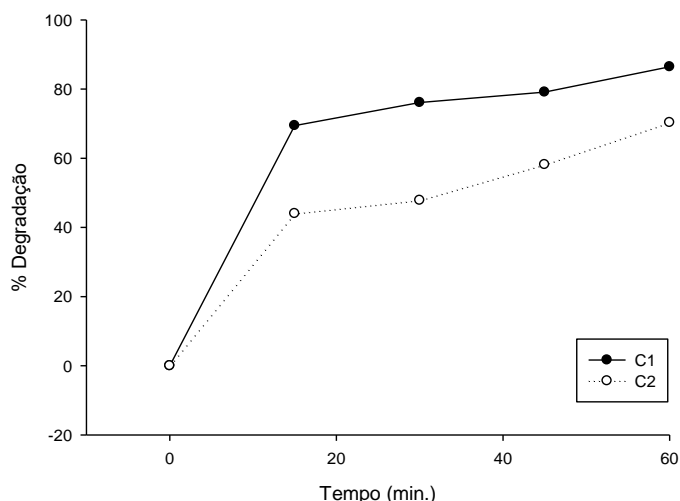
Onde P é a porcentagem de degradação, Abs_o é a absorbância inicial do Azul de metileno e Abs_e é a absorbância do sobrenadante ao final da reação em determinado tempo.

O mesmo procedimento de análise foi conduzido para a amostra C2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização dos experimentos, os dados obtidos receberam o devido tratamento matemático e em seguida foi plotada a Figura 1, abaixo, onde é possível verificar a eficiência catalítica tanto para o C1 quanto para o C2.

FIGURA 1. Cinética de degradação do azul de metileno frente aos catalisadores C1 e C2.



FONTE: Autores, (2022).

Através da Figura 1 é possível verificar que C1 apresentou maior capacidade de geração de radicais hidroxila, obtendo assim um melhor desempenho na degradação/descoloração do corante azul de metileno. C1 conseguiu remover, aproximadamente, 83% de azul de metileno no intervalo de tempo máximo estabelecido nesse estudo, enquanto C2, 64%, aproximadamente, para o mesmo tempo de contato entre a solução e o catalisador. Pode-se inferir também que a cinética da reação foi maior nos primeiros 15 minutos de reação, visto que a inclinação da curva foi maior entre os pontos 0 e 15.

Os dois catalisadores foram produzidos sob a mesma rota de síntese, diante disso, é fato que o sal precursor teve um papel determinante para o desempenho final dos produtos, seja por gerar uma maior quantidade de sítios ativos, seja por gerar partículas mais finamente divididas, resultando assim em uma maior área superficial férrica disponível para a reação de geração de radicais hidroxila à oxidação do azul de metileno.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível sintetizar materiais férricos a partir dos sais precursores empregados nesse estudo (cloreto férrico e nitrato férrico), bem como emprega-los na reação de Fenton heterogêneo. Também, foi possível verificar a eficiência desses materiais frente à oxidação do corante azul de metileno, alcançando oxidação na ordem de 83% empregando C1 e 64% com C2. Assim, é possível ratificar que os mesmos tem potencial de aplicação no tratamento de efluentes oriundos da indústria têxtil, sendo alternativas economicamente e ambientalmente viáveis.

REFERÊNCIAS

- 1 DUMAN, O. POLAT, T.G. DIKER, C.O. TUNC, S. Agar/kappa-carrageenan composite hydrogel adsorbent for the removal of Methylene Blue from water, *Int. J. Biol. Macromol.* 160 (2020) 823–835.

- 2 RABIPOUR, M. POUR, Z.S. SAHRAEI, R. GHAEMY, M. JAZI, M.E. MLSNA, T.E. pH-sensitive nanocomposite hydrogels based on poly(Vinyl Alcohol) macromonomer and graphene oxide for removal of cationic dyes from aqueous solutions, *J. Polym. Environ.* 28 (2020) 584–597.
- 3 MAIS, L. VACCA A. MASCIA, M. USAI, E.M. TRONCI, S. PALMAS, S. Experimental study on the optimisation of azo-dyes removal by photo-electrochemical oxidation with TiO₂ nanotubes, *Chemosphere* 248 (2020), 125938.
- 4 MOSHED, M.N. PERVEZ, M.N. BEHARY, N. BOUAZIZI N. GUAN, J.P. NIERSTRASZ, V.A. Statistical modeling and optimization of heterogeneous Fenton-like removal of organic pollutant using fibrous catalysts: a full factorial design, *Sci. Rep.* 10 (2020) 16133.
- 5 PAN, X.H. CHENG, S.Y. SU, T. ZUO, G.C. ZHAO, W. QI, X.L. WEI, W. DONG, W. Fenton-like catalyst Fe₃O₄ alpha-polydopamine-MnO₂ for enhancing removal of methylene blue in wastewater, *Colloids Surf. B* 181 (2019) 226–233.
- 6 ABD AL-KHODOR, Y.A. ALBAYATI, T.M. Employing sodium hydroxide in desulfurization of the actual heavy crude oil: theoretical optimization and experimental evaluation, *Process Saf. Environ. Prot.* 136 (2020) 334–342.
- 7 YANG, C.Y. XU, W.X. NAN, Y. WANG, Y.G. HU, Y.X. GAO C.J. CHEN, X.H. Fabrication and characterization of a high performance polyimide ultrafiltration membrane for dye removal, *J. Colloid Interface Sci.* 562 (2020) 589–597.
- 8 KALASH, K.R. ALBAYATI, T.M. Remediation of oil refinery wastewater implementing functionalized mesoporous materials MCM-41 in batch and continuous adsorption process, *Desalin. Water Treat.* 220 (2021) 130–141.
- 9 GU, C. HU, J. ZHANG, M. DING, J. GONG, T. WANG, Z. ZHU, J. GAN, M. Development of a hydroxyl group-mediated biosynthetic schwertmannite as a persulfate activator for efficient degradation of RhB and Cr (VI) removal, *J. Hazard. Mater.* 419 (2021), 126496.
- 10 THANH BINH, N. DONG, C.D. HUANG, C.P. CHEN C.W. HSIEH, S.L. HSIEH, S. Fe-Cu bimetallic catalyst for the degradation of hazardous organic chemicals exemplified by methylene blue in Fenton-like reaction, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020), 104139.
- 11 WANG, N. ZHAO, Q. LI, Q. ZHANG, G. HUANG, Y. Degradation of polyacrylamide in na ultrasonic-Fenton-like process using an acid-modified coal fly ash catalyst, *Powder Technol.* 369 (2020) 270–278, 2020.05.052.