

1.06.04 – Química/Química Analítica.

## UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO COMO CATALISADOR HETEROGENEO APLICADAS NA ELETRODEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA

Tayná S. Bernardino <sup>1\*</sup>, Amanda C.N. Pinheiro <sup>2</sup>, Marcos R.V. Lanza <sup>3</sup>, Willyam R.P. Barros <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Estudante da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados (FACET-UFGD)

<sup>2</sup> Pós-graduanda do PPGQ da FACET-UFGD

<sup>3</sup> Pesquisador do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP)

<sup>4</sup> Pesquisador do PPGQ-UFGD-/Orientador

### Resumo

Foi realizada a eletrodegradação do corante Alaranjado de Metila (AM) via processo eletro-Fenton (EF). Estudou-se a influência de remoção de cor e a cinética do processo por diferentes fatores: quantidade de nanopartículas (NP) de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pH e corrente. O estudo da geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizado em pH 3,0; 5,8 e 9,0 em 0,1 mol L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e cátodo utilizado foi um eletrodo de difusão de ar (EDA). Aplicaram-se correntes de 30, 60 e 90 mA e o EDA foi pressurizado com O<sub>2</sub>(g). As degradações foram realizadas conforme o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com triplicata no ponto central. Em termos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produzido, foi obtido em pH 9 o maior valor de concentração. A remoção de cor do AM após 90 min. de eletrólise foi alcançada no nível máximo de corrente, pH 3,0 e menor quantidade de NP. Ao final do processo de degradação, as NP ficaram estáveis, já que após 8 h de eletrólise não sofreram modificação cristalográfica. As NP foram recicladas em 5 ciclos catalíticos consecutivos.

**Palavras-chave:** eletro-Fenton; magnetita; planejamento experimental fatorial.

**Apoio financeiro:** UFGD, CNPq.

**Trabalho selecionado para a JNIC: UFGD**

### Introdução

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. A indústria têxtil, em particular, necessita de elevada demanda de água em seus processos, gerando quantidades expressivas de águas residuais, as quais contêm altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos suspensos e matéria orgânica.<sup>1</sup> Destaca-se então, que uma grande quantidade de corantes é liberada no processamento têxtil, devido à fixação incompleta destes compostos às fibras, e muitos estudos têm mostrado que algumas classes desses corantes, principalmente azo, podem ser tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos, além de dificultar a penetração dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético de algumas espécies aquáticas. Atualmente a preocupação referente a contaminação e a qualidade da água está cada vez mais evidente, principalmente no tratamento de efluentes aquosos contendo diversos tipos de matrizes tóxicas e/ou de natureza complexa.<sup>2,3</sup>

Os processos físicos, biológicos e químicos para o tratamento das águas contaminadas não são eficientes para a completa remoção dos corantes sintéticos, desta forma requer processos específicos, que apresentem elevada eficiência e baixo custo.<sup>4</sup> Como alternativa a estes processos, destacam-se os métodos eletroquímicos, que têm sido considerados como inovadores, por se tratar de uma tecnologia “verde” e que apresenta alta capacidade de remediação de uma série de compostos orgânicos. Neste contexto os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido amplamente aplicados na degradação de diversas classes não somente de corantes sintéticos, mas também em compostos de elevada toxicidade. Entre os POAs, os processos eletroquímicos oxidativos avançados utilizam H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produzido eletroliticamente, a fim de mineralizar totalmente poluentes orgânicos. O processo eletro-Fenton (EF) é um excelente exemplo de PEOA, nos quais os •OH são produzidos pela reação entre o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eletrogerado *in situ* e o íon ferroso regenerado eletroquimicamente em solução.<sup>5-8</sup> Desta forma este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de degradação do corante AM via processo EF heterogêneo por meio da análise estatística segundo planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

### Metodologia

#### Síntese e caracterização das NP de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

As NP foram obtidas pelo método da co-precipitação<sup>9</sup>. Utilizaram-se sais na forma de íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> (1:2) e homogeneizados em H<sub>2</sub>O destilada. Em seguida adicionaram-se uma solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> NaBH<sub>4</sub>. Após 20 min. de reação, foram adicionados uma solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> NaOH, ocorrendo a precipitação dos íons ferro. As NP foram separadas com um ímã de neodímio e em seguida lavadas várias vezes com H<sub>2</sub>O destilada. Foram secas a ~90 °C. A caracterização das NP foi realizada por DRX. A fim de estudar a morfologia das NP, realizaram medidas em um MET Fei Tecnai G<sup>2</sup> F20 HRTEM.

#### Produção eletroquímica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Para os ensaios de produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi utilizada uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em pH 3,0; 5,8; 9,0. As eletrólises foram realizadas pela aplicação de corrente (30 mA, 60 mA e 90 mA) utilizando uma fonte de alta tensão DC Supply. O eletrodo foi pressurizado com O<sub>2</sub>(g) com duração de 90 min. A célula eletroquímica é composta por eletrodo de trabalho (EDA), contra-eletrodo de Pt, Ag/AgCl como eletrodo de referência. Para a determinação da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, realizaram-se medidas de espectrofotometria UV-Vis em um

espectrofotômetro Varian Cary-50. Vale ressaltar que o EDA utilizado foi compactado sobre duas telas metálicas de inox e pressurizados a 11 toneladas sob alta temperatura.

### Processo de eletrodegradação do corante AM via processo EF

Para a degradação do corante AM, os experimentos foram otimizados pelo planejamento fatorial  $2^3$ . Estudaram-se três diferentes fatores: ( $x_1$ ) corrente aplicada, ( $x_2$ ) massa de NP e ( $x_3$ ) pH. Realizaram-se combinações das variáveis para obtenção da melhor condição de degradação. Após o estudo das diferentes combinações e posterior otimização das variáveis do processo, realizaram testes comparativos da degradação do corante AM por outros processos. Para isto, foi escolhida a melhor condição experimental na degradação do AM após 90 min. de eletrólise e os experimentos de degradação realizados foram: fotólise, apenas  $H_2O_2$  eletrogerado e foto-eleto-Fenton. Para os processos que utilizaram fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada tubular de luz negra (8W com radiação UVA). Para o estudo da remoção de cor do corante AM, foram realizadas medidas em um espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary-50.

### Teste de estabilidade das NP de $Fe_3O_4$

A fim de estudar a estabilidade catalítica das NP de  $Fe_3O_4$ , assim como também reciclar as mesmas ao final do processo de degradação do corante AM, foram realizados experimentos consecutivos de degradação para o de reaproveitamento destes nanomateriais ao final de cada experimento. Realizaram-se o total de 5 ciclos consecutivos que para cada ciclo catalítico manteve-se a mesma proporcionalidade do volume de solução do corante AM em relação à massa de NP de  $Fe_3O_4$  utilizada inicialmente a cada ciclo. Ao final do último ciclo, realizou-se também a caracterização das NP por DRX a fim de comparar a cristalografia com o material antes do primeiro ciclo.

### Resultados e Discussão

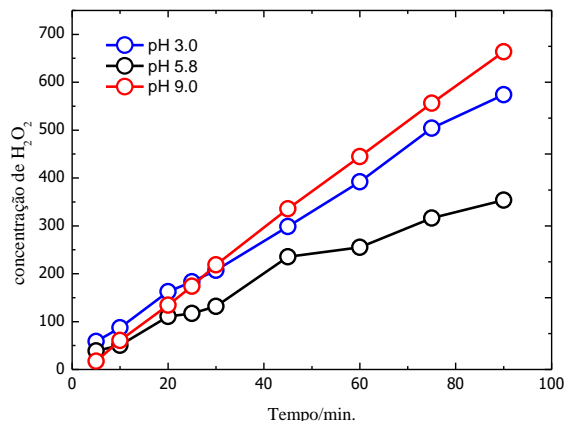
#### Caracterização das NP de $Fe_3O_4$

A obtenção dos resultados de DRX das NP de  $Fe_3O_4$ , verifica-se que a intensidade dos planos atômicos são consistentes com o padrão, ou seja, a ficha catalográfica, (JCPDS #19-0629), confirmando a estrutura espinela cúbica inversa. O tamanho do cristalito obtido foi de 5,82 Å e as posições dos picos de difração obtidos e o seu respectivo valor de parâmetro de rede,  $a = 8,40$  Å, estão de acordo com o padrão da  $Fe_3O_4$  dado pelo registro do cartão JCPDS #19-0629 ( $a = 8,396$  Å).<sup>10</sup> As imagens do MET verificou o tamanho médio das NP é aproximadamente 7,5 nm., e este valor é maior que o valor obtido a partir da análise de DRX, ou seja, o tamanho da partícula é maior do que o cristal que compõem as mesmas. Verifica-se também que o formato dos nanomateriais apresenta o formato de placas quadráticas. Realizou-se também uma análise semi quantitativa (área em destaque) por EDS a fim de identificar a composição das NP, comprovando que amostra analisada tem majoritariamente em sua composição Fe (~90%) e O (8%), o que revela que houve a formação de  $Fe_3O_4$ .

#### Processo de eletrogeração de $H_2O_2$

Realizaram-se experimentos de eletrogeração de  $H_2O_2$  utilizando EDA em pH 3,0; 5,8 e 9,0 com aplicação de corrente de 30, 60 e 90 mA, como mostra a Fig.1. Verificou-se que houve uma tendência do aumento da corrente com o aumento no acúmulo de produção de  $H_2O_2$ , em que a maior concentração obtida foi 663,85 mg L<sup>-1</sup> em pH 9,0 na corrente 90 mA.

Figura 1. Eletrogeração de  $H_2O_2$  em pH 3;5,8 e 9 com aplicação de corrente 90 mA em 90 min. de eletrólise

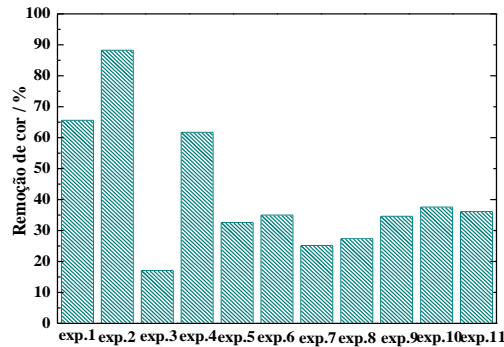


Ressalta-se que de acordo com a Fig. 1 pode-se observar que houve um aumento na eletrogeração de  $H_2O_2$  com aumento da corrente, alcançando 574 mg L<sup>-1</sup> no pH 3,0; 353 mg L<sup>-1</sup> no pH 5,8 e 664 mg L<sup>-1</sup> no pH 9,0. Sendo assim, a maior concentração obtida para este estudo foi no pH 9,0 pois há o excesso de grupos -OH no meio e em solução alcalina o íon hidroperóxido  $HO_2^-$  é produzido a partir da difusão de  $H_2$  do ânodo e  $O_2$  do catodo.<sup>11</sup> Como, o aumento da corrente é diretamente proporcional ao aumento da concentração de  $H_2O_2$  produzido, isto tem pode ser relacionado diretamente com a energia consumida (EC). Assim, em 90 min. de eletrólise para o experimento em que a geração de  $H_2O_2$  foi maior (90 mA), a EC foi de 2,84 kWh kg<sup>-1</sup>. Levando em consideração a cinética pseudo-ordem zero, os maiores valores obedecem a ordem crescente de concentração de  $H_2O_2$  produzido nos diferentes meios, para pH 9,0 o valor máximo obtido em 90 min. foi de 7,62 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, já em pH 3,0 e 5,8 foram obtidos valores de "k" de 5,98 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> e 4,8 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> respectivamente em 90 mA de corrente.

#### Processo de eletrodegradação do corante AM via processo EF heterogêneo

Realizaram-se experimentos de degradação do AM por processo EF via planejamento fatorial  $2^3$  com triplicata no ponto central. Como destacado na seção experimental, foram estudados três fatores para a otimização do processo EF: corrente aplicada ( $x_1$ ), quantidade de NP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $x_2$ ) e pH do meio ( $x_3$ ). Sendo assim, foi estudado a remoção de cor para todos os processos de degradação levando em consideração o decaimento de absorvância. De acordo com a Fig. 2 nota-se que para o experimento 2 (pH 3,0; 90 mA e 20 mg de NP), a remoção de cor do corante AM foi a mais eficiente após 90 min. de degradação obtendo ~88% de remoção de cor.

Figura 2. Remoção de cor do corante AM em função do tempo de eletrólise para o processo EF utilizando o planejamento fatorial.



Os parâmetros relacionados na otimização dos experimentos, levaram a uma resposta em função da remoção de cor do corante AM, sendo caracterizado pelo Gráfico de Pareto (Fig. 3). Este gráfico mostra os efeitos dos fatores de pH da solução, massa de NP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e corrente aplicada, e suas interações, as quais foram analisados no processo a um nível de significância de 5% usando o software Statistica. O pH da solução ( $x_3$ ) seguida da massa de NP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $x_2$ ) e da corrente ( $x_1$ ) são os fatores que exerce maior influência na remoção de cor do corante AM. Com a relação à interação de todos os fatores, os fatores que exercem maior influência é a corrente ( $x_1$ ) com o pH, e logo em seguida a interação da massa NP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com o pH.

Em relação ao processo de degradação do corante, quando utilizado apenas  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a remoção de cor alcançada foi de ~49% em pH 3,0 a 90 mA. No entanto, quando o planejamento fatorial foi adotado a fim de otimizar o processo EF, este mostrou-se eficiente, com alta elevada taxa de remoção de cor (~88%) quando comparado ao processo com apenas  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A partir dos resultados obtidos pelas interações das variáveis, realizaram-se também degradações via processo fEF e foto. Em relação ao processo irradiado somente com luz, o decaimento da absorvância foi mais discreto, havendo pouco efeito no que diz respeito a diminuição da concentração do corante. Para o processo fEF (foto+ $\text{H}_2\text{O}_2$ +NP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a remoção de cor foi a mesma obtida no EF. No entanto, a cinética do processo fEF foi mais elevada, uma vez que em ~60 min de eletrólise já havia atingido 90% da remoção de cor.

A fim de verificar de forma qualitativa se houve a formação de subprodutos, realizou-se um experimento de degradação do corante via processo fEF e ao término do teste foi realizado uma voltametria cíclica. Pode-se observar que os picos redox foram parcialmente eliminados, e que provavelmente houve a formação de subprodutos, podendo ocorrer a formação de produtos recalcitrantes/refratários, alifáticos e aminas. A demais, a oxidação do AM, via processo EF em uma célula não dividida e que utiliza EDA como cátodo, mostra-se de fato efetiva, uma vez que a ligação N=N sofre ruptura (pelos elétrons), com formação de derivados de aminas primárias<sup>12</sup>.

#### **Teste de estabilidade das NP de $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

Com o objetivo de estudar a estabilidade catalítica das NP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , como também verificar a reciclagem das mesmas ao final do processo de degradação do corante AM, foram realizados experimentos de reaproveitamento destes nanomateriais ao longo do processo eletrolítico com duração de 90 min, resultando em 5 ciclos com um total de duração de 7,5 h, houve um pequeno decaimento de ~ 5% na estabilidade catalítica, podendo afirmar que estes nanomateriais podem ser recicladas em experimentos consecutivos. Ainda com o objetivo de verificar a estabilidade das NP após a degradação (8 h de eletrólise) do AM via processo EF, realizou-se a análise por DRX. De acordo com o difratograma obtido, pode-se verificar que não houve mudança da fase cristalográfica (espinela inversa cúbica), dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  presentes na estrutura da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Estes ocupam o sítio octaédrico (ambos íons) e tetraédrico (somente  $\text{Fe}^{3+}$ ), ou seja, não houve formação de outras formas de óxidos, assim como também, os planos atômicos continuam no mesmo ângulo/ $2\theta$  e com a mesma intensidade.

Por fim, destaca-se que, os processos eletroquímicos baseados na reação Fenton heterogêneo podem ser considerados ambientalmente corretos/seguros e de baixo custo do que os seus homólogos (processos não eletroquímicos), uma vez que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e os íons  $\text{Fe}^{2+}$  necessários para realizar a reação são continuamente regenerados no meio reacional. Dessa forma, como mostrado neste trabalho, houve uma elevada eficiência catalítica e energética do processo em termos de porcentagens de remoção de cor e degradação do corante AM.

#### **Conclusões**

A otimização da degradação do corante AM pelo processo EF utilizando planejamento experimental fatorial permitiu determinar as condições ótimas experimentais para este sistema. Os principais parâmetros que influenciaram o processo foram: a quantidade de NP e o pH da solução e a corrente. A interação entre o

pH/corrente aplicada e a interação entre a quantidade de NP/pH da solução foram as interações mais importantes. Pode-se também afirmar que não houve modificação estrutural (determinada por DRX) das NP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  após 8 h de degradação do corante, como também houve estabilidade catalítica no que diz respeito à reciclagem dos nanomateriais ao longo de cinco ciclos consecutivos.

Por fim, destaca-se que, os processos eletroquímicos baseados na reação Fenton heterogêneo podem ser considerados ambientalmente corretos/seguros e de baixo custo do que os seus homólogos (processos não eletroquímicos), uma vez que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e os íons  $\text{Fe}^{2+}$  necessários para realizar a reação são continuamente regenerados no meio reacional. Dessa forma, como mostrado neste trabalho, houve uma elevada eficiência catalítica e energética do processo em termos de porcentagens de remoção de cor e degradação do corante AM.

### Referências bibliográficas

- MECHICHI, T.; MHIRI, N.; SAYADI, S. Remazol Brilliant Blue R decolorization by the laccase from *Trametes trogii*. **Chemosphere**, v. 64, n. 6, p. 998-1005, 2006.
- NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 53, p. 93-99, 2002.
- PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUŠIĆ, H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. **Water Research**, v. 40, n. 3, p. 525-532, 2006.
- MOLINARI, R.; PIRILLO, F.; LODDO, V.; PALMISANO, L. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline  $\text{TiO}_2$  and a nanofiltration membrane reactor. **Catalysis Today**, v. 118, p. 205-213, 2006.
- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6570-6631, 2009.
- NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v.197, p. 210–227, 2018.
- HAMAD, H.; BASSYOUNI, D.; EL-ASHTOUKHY, E.S.; AMIN, N.; ABD EL-LATIF, M. Electrocatalytic degradation and minimization of specific energy consumption of synthetic azo dye from wastewater by anodic oxidation process with an emphasis on enhancing economic efficiency and reaction mechanism. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 501–512, 2018.
- NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 65, p. 201–222, 2018.
- LI, Y.; HU, K.; CHEN, B.; LIANG, Y.; FAN, F.; SUN, J.; ZHANG, Y.; GU, N.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  @PSC nanoparticle clusters with enhanced magnetic properties prepared by alternating-current magnetic field assisted co-precipitation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 348–354, 2017.
- TIPSAWAT, P.; WONGPRATAT, U.; PHUMYING, S.; CHANLEK, N.; CHOKPRASOMBAT, K.; MAENSIRI, S. Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles: Synthesis, characterization and electrochemical properties. **Applied Surface Science**, v. 446, p. 287-292, 2018.
- BARROS, W. R. P.; STETER, J. R.; LANZA, M. R. V.; TAVARES, A. C. Catalytic activity of  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) nanoparticles for the degradation of Amaranth food dye by heterogeneous electro-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 434–441, 2016.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p. 105–145, 2009.