

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COBALTITA DE FERRO PARA DEGRADAÇÃO DE POLUENTE EM FOTO-FENTON SOLAR

Letícia Camargo Munhoz¹; William Leonardo da Silva²; Jivago Schumacher de
Oliveira³

RESUMO

Este projeto tem como objetivo principal produzir o espinélio cobaltita de ferro (FeCo_2O_4) para uso em reações heterogêneas de foto-Fenton sob irradiação visível e solar, visando a decomposição de poluentes orgânicos recalcitrantes em soluções aquosas. A Cobaltita de ferro foi sintetizada a partir de uma rota solvotérmica, utilizando cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursores. O material formado foi caracterizado até o momento por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para os ensaios catalíticos será utilizado o corante azo Amaranto. As reações foto-Fenton serão irradiadas sob luz artificial visível e solar. Os resultados de DRX e FTIR se apresentam em concordância, confirmando a formação da fase única do cristal FeCo_2O_4 com estrutura espinélica. Espera-se que o material desempenhe elevada eficiência na decomposição do poluente orgânico, possibilitando uma inovação na área de síntese de materiais para aplicação ambiental.

Palavras-chave: Tratamento de Efluentes; Foto-Fenton Heterogêneo; Catalisador; Corante.

Eixo Temático: Sociedade e Ambiente (SA)

1. INTRODUÇÃO

Atualmente com a substancial incorporação dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e a consciência ambiental, surge a necessidade de ações que reduzam o impacto negativo da atividade antropogênica sobre a natureza. Grande parte dos problemas ambientais advém de processos industriais agressivos ao meio ambiente, em que há uma elevada geração de efluentes líquidos e emissões gasosas, além de resíduos sólidos, que promovem grande impacto à natureza.

¹ Bolsista Iniciação Científica – Universidade Franciscana (UFN), camargo.leticia@ufn.edu.br

² Professor do Curso de Engenharia Química e do Programa de Pós Graduação em Nanociências - UFN, w.silva@ufn.edu.br

³ Professor do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária – UFN, jivago@ufn.edu.br

Os processos industriais da produção de fármacos, pesticidas, tintas, têxteis, destilarias, fermentação para produção de etanol, aminoácidos e leveduras são exemplos de processos que produzem alta vazão de efluentes líquidos contendo elevada carga de contaminantes orgânicos, cor acentuada e diversos produtos tóxicos ao homem e ao meio ambiente. O tratamento desses efluentes pelos processos tradicionais de lodos ativados ou qualquer combinação de processos biológicos, físicos e químicos, não são suficientes ou adequados para atingir os padrões exigidos com resultados satisfatórios.

Nesse sentido, é notório os esforços recentes de pesquisadores por métodos de tratamento mais eficientes. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido amplamente testados e aplicados na degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas geradas pelos setores industriais (OLIVEIRA et al., 2018). Os Processos Oxidativos Avançados baseiam-se na geração *in situ* de poderosos agentes oxidantes, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Estes processos normalmente ocorrem em condições ambientes, tanto de temperatura quanto de pressão e podem promover oxidação completa de poluentes orgânicos com a formação de moléculas de CO_2 , H_2O e alguns sais inorgânicos ao final do processo (DA SILVA et al., 2013; BOKARE e CHOI, 2014; BOCZKAJ e FERNANDES, 2017).

Entre os POAs o sistema foto-Fenton vêm sendo vastamente estudado em sistemas de reações heterogêneas, por apresentarem melhores condições de operação e superar deficiências apresentadas nos sistemas homogêneos. Este sistema recebe grande atenção por seu alto rendimento de radical hidroxila gerado pela combinação de peróxidos (principalmente o peróxido de hidrogênio), íons ferrosos e irradiação em meio ácido (ZHOU et al., 2014; MAEZONO et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2019). Possui etapas e reagentes de natureza segura e ambientalmente amigável, princípios de funcionamento relativamente simples e tempo curto de reação, sendo o mais usado em aplicações ambientais. (VELÁSQUEZ et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2016).

Com isso, existe uma intensa busca por novos catalisadores, com melhores propriedades catalíticas para as aplicações em reações de decomposição de poluentes orgânicos em sistemas foto-Fenton heterogêneo. Trabalhos com aplicação do espinélio cobaltita de ferro FeCo_2O_4 em processos fotocatalíticos de foto-Fenton solar visando à melhoria da degradação de poluentes orgânicos a partir de solução aquosa, ainda não foram relatados na literatura. Dessa forma, este projeto tem como objetivo principal produzir o espinélio cobaltita de ferro FeCo_2O_4 para uso em reações heterogêneas de foto-Fenton sob irradiação visível e solar, visando a decomposição de poluentes orgânicos recalcitrantes em soluções aquosas.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparação do Catalisador

Cobaltita de ferro (FeCo_2O_4) foi sintetizada a partir de uma rota solvotérmica, utilizando cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursores. Etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) foi utilizado como solvente. A razão

estequiométrica dos sais usada foi de 1:2= Fe:Co. Assim, 8 mmol de cloreto de cobalto e 4 mmol de cloreto férrico foram dissolvidos em 120 mL de etilenoglicol sob agitação, seguido da adição de 60 mmol de acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). A solução foi transferida para o interior de copos de teflon acoplados a autoclaves de aço inoxidável, e em seguida submetidas a uma temperatura de 200°C por um período de 10 horas. Após, o material obtido foi lavado e seco a 80°C.

2.2. Caracterização do catalisador

O material formado foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), usando um difratômetro Rigaku Miniflex 300, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, com passo de 0,03° (em 2 θ) e tempo de aquisição de 0,9 s. O espectro de FTIR da amostra comprimida em pelete de KBr (10 mg CoFe_2O_4 / 300 mg KBr) foi registrado por um espectrômetro Shimadzu IR-Prestige-21. Pretende-se ainda realizar as caracterizações de área específica, volume de poros e tamanho médio dos poros a partir da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio com o aparelho Micromeritics ASAP 2020, onde a amostra será previamente tratada a 300 °C sob vácuo. E também obter as imagens das partículas da amostra por microscopia eletrônica de varredura (MEV, FEI Inspect S50).

2.3. Ensaios catalíticos

Como molécula modelo poluente, será utilizado o corante azo Amarantho (CAS n. 915-67-3, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$, massa molecular: 604,47 g mol⁻¹) As reações foto-Fenton serão realizadas usando um recipiente de vidro (250 mL) disposto sobre um agitador magnético, e irradiadas sob luz artificial visível e solar. Para os ensaios sob luz visível, será usado uma lâmpada fluorescente comercial (85 W, Empalux, intensidade de irradiação: 3,8 mW/cm²). Para os experimentos sob luz solar, a solução será exposta ao ar livre em um dia sem nuvens e os dados de irradiação deste dia, durante o horário utilizado para o ensaio será considerado. Os experimentos serão realizados empregando uma relação de 0.5 gramas de catalisador por litro de solução de corante. A concentração do corante na solução será de 75 mg L⁻¹. A solução será ajustada ao pH = 3 com ácido sulfúrico diluído em água destilada (0,1 mol L⁻¹). Antes de iniciar a reação foto-Fenton, a solução (100 mL) será agitada na presença do catalisador até atingir o equilíbrio de adsorção. Então, 8 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) será adicionado à solução, e esta exposta a irradiação (visível ou solar), dando início à reação foto-Fenton. As amostras serão retiradas no decorrer da reação com auxílio de uma seringa e centrifugadas para separação do catalisador da solução. A descoloração da solução será determinada pela leitura da cor em um espectrofotômetro UV-vis (Bel Photonics, SP1105), no comprimento de onda de máxima absorbância, 525 nm. A cinética de descoloração da solução será expressa pela razão C/C_0 ($= A/A_0$) em função do tempo, onde: A_0 e A são as absorbâncias da solução de corante inicial e no tempo de reação t , respectivamente. Os ensaios serão realizados em triplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização do catalisador

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X (DRX) do material produzido (FeCo_2O_4). Foi possível observar que houve a formação da fase única FeCo_2O_4 , com picos de difração localizados em 2θ a 18.29° , 30.08° , 35.55° , 43.06° , 47.03° , 56.97° e 63.22° de acordo com o cartão JCPDS número 22-1086 (LIU et al., 2017). Além disso, não são observados picos de impurezas no difratograma, evidenciando a formação de um material puro de fase única da FeCo_2O_4 .

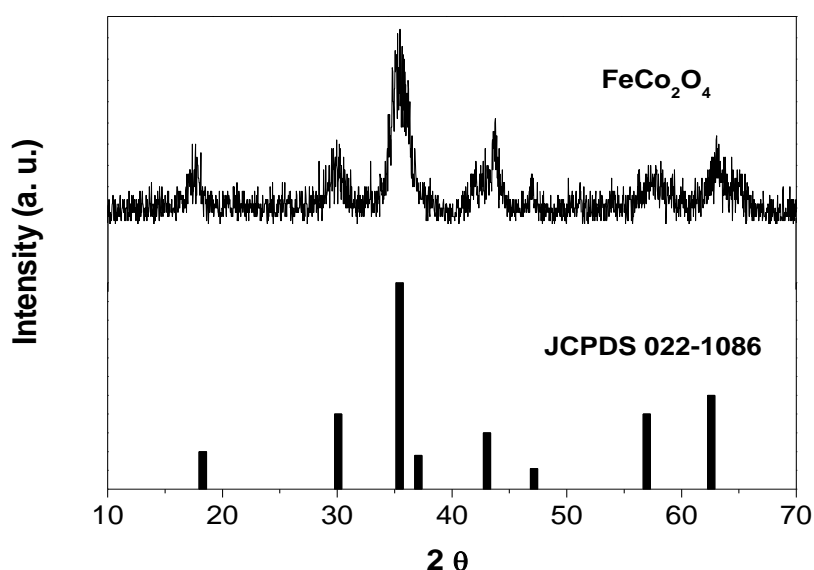
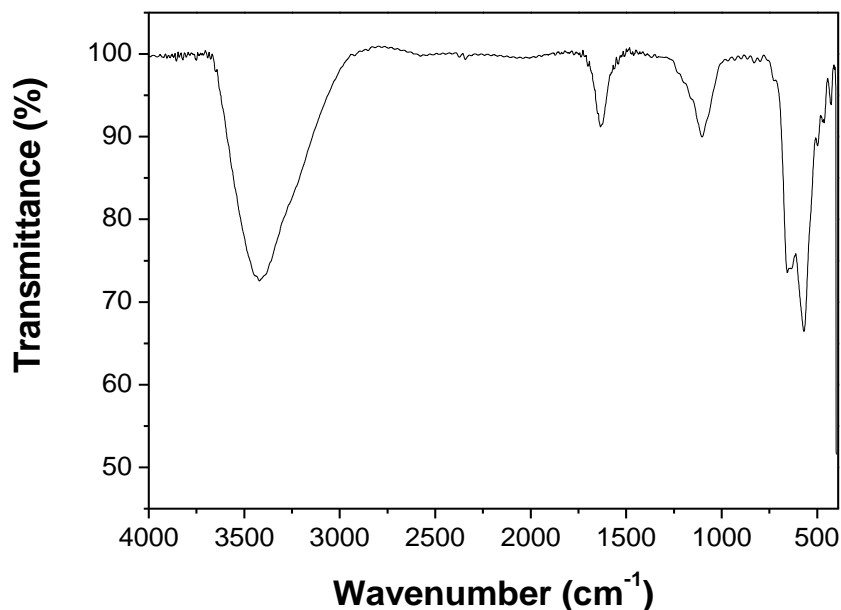


Figura 1 - Difratograma de raios-X (DRX) da FeCo_2O_4 .

O espectro de FTIR da FeCo_2O_4 está apresentado na Figura 2. A banda larga em cerca de 3423 cm^{-1} foi atribuída ao modo de alongamento do grupo O-H da água livre e absorvida. Bandas em 1180 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} estão associados à presença de umidade absorvida na amostra de FeCo_2O_4 . Uma forte absorção próxima a 575 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração do complexo de grupos de cátions octaédricos ($\text{Co}^{2+} - \text{O}^{2-}$) de partículas de cobaltita de ferro (ZHAO et al., 2021).

O resultado de DRX se encontra em concordância com os dados de FTIR, que confirmaram a formação do cristal FeCo_2O_4 com estrutura espinélica.

Figura 2 - Espectro de FTIR da FeCo_2O_4

4. CONCLUSÃO

A preparação do espinélio de cobaltita de ferro foi realizada com sucesso, proporcionando a obtenção do catalisador magnético FeCo_2O_4 . Espera-se que o material desempenhe elevada eficiência na decomposição do poluente orgânico, possibilitando assim, uma inovação na área ambiental no que tange a síntese de materiais para remediação de contaminantes orgânicos em efluentes líquidos.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Franciscana, pela oportunidade da bolsa de Iniciação Científica à acadêmica.

REFERÊNCIAS

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 275, p. 121-135. 2014.

DA SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO_2 dopados com metais. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 382-386, 2013.

LIU, J.; NAN, Y.; CHANG, X.; LI, X.; FANG Y.; LIU, Y.; TANG, Y.; WANG, X.; LI, R.; MA, J. Hierarchical nitrogen-enriched porous carbon materials derived from Schiff-base networks supported FeCo_2O_4 nanoparticles for efficient water oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 10802-10812, 2017.

MAEZONO, T.; TOKUMURA, M.; SEKINE, M.; KAWASE, Y. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. **Chemosphere**, v. 82, p. 1422-1430, 2011.

OLIVEIRA, J. S.; BRONDANI, M.; MALLMANN, E.; JAHN, S.; FOLETTO, E.; SILVESTRI, S. Preparation of Highly Efficient $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ Composite Photocatalyst for the Degradation of Rhodamine B Dye from Aqueous Solution. **Water air and soil pollution**, v. 229, p.1/386 - 9, 2018.

OLIVEIRA, J. S.; DRUMM, F. C.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTO, E. L. ; JAHN, S. L. Preparação do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ para uso como catalisador na reação foto-Fenton. **Cerâmica**, v. 62, p. 281-287, 2016.

OLIVEIRA, J. S.; HALMENSCHLAGER, F. C.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L. Síntese de CoFe_2O_4 sobre os suportes MgAl_2O_4 e ZSM-5 para uso na degradação de poluente orgânico pelo processo foto-Fenton heterogêneo sob irradiação visível e solar. **Materia-Rio de Janeiro**, v. 24, p. 1-10, 2019.

VELÁSQUEZ, M.; SANTANDER, I.P.; CONTRERAS, D.R.; YAÑEZ, J.; ZAROR, C.; SALAZAR, R.A.; PEREZ-MOYA, M.; MANSILLA, H.D. Oxidative degradation of sulfathiazole by Fenton and photo-Fenton reactions. **J. Environ. Sci. Health, Part A**, v. 49, p. 661-670, 2014.

ZHAO, L.; YANG, D.; MA, L.; FENG, X.; DING, H. An efficient heterogeneous catalyst of $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite for catalytic peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants under visible light. **Colloids and Surfaces A**, 2021 no prelo.

ZHOU, T.; WUA, X.; MAOA, J.; ZHANGA, Y.; LIMB, T.; Rapid degradation of sulfonamides in a novel heterogeneous sonophotochemical magnetite-catalyzed Fenton-like (US/UV/ Fe_3O_4 /oxalate) system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160–161, p. 325–334, 2014.