



12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção
23 a 25 de abril de 2018 | Gramado - RS

Fotografia de Leonid Strelaev

SÍNTESE DE CuFeO_2 HIDROTÉRMICO E SUA EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO AMARANTO VIA FOTO-FENTON

N. Schmachtenberg¹; E. L. Foletto²;

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Maria - UFSM
Avenida Roraima 1000, Prédio 9B – CEP: 97105-900 – Santa Maria- RS – Brasil
Telefone: (55) 3220-9536 – E-mail: natana_2005@yahoo.com.br

2- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Maria - UFSM
Avenida Roraima 1000, Prédio 9B – CEP: 97105-900 – Santa Maria- RS – Brasil
Telefone: (55) 3220-9536 – E-mail: efoletto@gmail.com

RESUMO: Nos últimos anos vem sendo cada vez mais estudado o uso de catalizadores para reações de Foto-Fenton heterogêneas. Este estudo visou avaliar a eficiência do uso de CuFeO_2 como catalisador na reação Foto-Fenton, para a remoção de poluente orgânico de efluente líquido. O catalisador foi sintetizado por rota hidrotérmica e utilizado no sistema foto-fenton na concentração de 0,5 g por litro de corante Vermelho Amarante a 50 mg L^{-1} e $\text{pH} = 3$. O material sintetizado possuiu características de picos de difração de CuFeO_2 , confirmando que as amostras obtidas eram cristais de CuFeO_2 de forma romboédrica. No tempo de 5 minutos obteve-se uma remoção de cor por adsorção de 4,4 % em relação a concentração inicial. Em 120 minutos obteve-se 92,5% de remoção de cor via foto-fenton.

PALAVRAS-CHAVE: Foto-Fenton; CuFeO_2 , Corantes azoicos.

ABSTRACT: In recent years, the use of catalysts for heterogeneous photo-Fenton reactions has been increasingly studied. This study aimed to evaluate the efficiency of the use of CuFeO_2 as a catalyst in the photo-Fenton reaction for removal of organic pollutant from liquid effluent. The catalyst was synthesized by hydrothermal route and used in the photo fenton system at the concentration of 0.5 g per liter of Red Amarante dye at 50 mg L^{-1} and $\text{pH} = 3$. The synthesized material had characteristics of CuFeO_2 diffraction peaks, confirming which as samples obtained were crystals of CuFeO_2 of rhombohedral form. In the time of 5 minutes a color removal by adsorption of 4.4% was obtained with respect to an initial concentration. In 120 minutes, 92.5% of color removal was obtained by photo fenton.

KEYWORDS: Photo fenton; CuFeO_2 ; Azo Dyes.

1. INTRODUÇÃO

Os corantes azoicos constituem cerca de 70% dos corantes químicos sintéticos e são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações azo ($\text{N} = \text{N}$) em associação com anéis aromáticos (Cai et al., 2016).

As águas residuais contendo corantes azo, têm gerado muita preocupação devido aos danos ao meio ambiente e a saúde humana. O tratamento de

efluentes têxteis contendo este tipo de corante é ineficiente quando adotados os processos convencionais de tratamento de efluentes, pois os mesmos não removem compostos com moléculas complexas (Barreto et al., 2011).

Devido a isso tem-se a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento deste tipo de poluente. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tem sido estudados e aplicados para a degradação de poluentes



12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção 23 a 25 de abril de 2018 | Gramado - RS

Fotografia de Leonid Strelaev

orgânicos em soluções aquosas. Estes são reações físico-químicas que realizam a degradação de contaminantes através da geração de radicais oxidantes (Oliveira et al., 2016), em que geralmente ocorre a mineralização completa do contaminante, ou seja, a redução a moléculas mais simples e inofensivas como H_2O e CO_2 (Anchieta, 2015).

O processo Fenton é um método atrativo devido à formação de radicais hidroxila ($\bullet OH$), que possuem alto potencial de oxidação (2,8 V) e não são seletivos durante as reações que ocorrem entre o Ferro e o Peróxido de Hidrogênio em meio ácido (Cai et al., 2016). O processo Foto-Fenton consiste no uso de reagentes Fenton combinado com luz ultravioleta, ocorrendo uma produção adicional de radicais hidroxila devido a radiação UV reduzir fotoquimicamente o Ferro (de Fe^{3+} para Fe^{2+}) que reage novamente com o H_2O_2 (Muranaka, 2010) e também devido a fotólise do peróxido de hidrogênio (Anchieta, 2015).

Dentre as vantagens de se utilizar a tecnologia de Foto-Fenton heterogêneo, é que esta não gera lodo, e assim, geralmente não são necessários de processos de tratamento posteriores. Além disso, as partículas a base de ferro, por terem propriedades magnéticas, podem ser separadas e recuperadas ao final do tratamento por um campo magnético.

Assim, o uso de catalizadores para reações heterogêneas vem sendo cada vez mais estudadas. Dentre eles encontra-se a $CuFeO_2$, que possui diferentes rotas de síntese, estabilidade e tem se mostrado eficiente na degradação de poluentes via Foto-Fenton. Este estudo visou avaliar a eficiência do uso de $CuFeO_2$ como catalisador na reação Foto-Fenton para a remoção de poluente orgânico de efluente líquido.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese e Caracterização do Material

As partículas de $CuFeO_2$ foram preparadas pelo método hidrotérmico. Utilizou-se 10 mmol de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ e 10 mmol $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em um béquer com água destilada, juntamente foi adicionado 1 mL de Propionaldeído e colocados sob

agitação. Adicionou-se 8 gramas de NaOH e deixou-se a solução sob agitação por uma hora. Após, a solução foi depositada em autoclaves de 100 ml e colocada durante 48 horas a temperatura de $180^\circ C$ em estufa. Posteriormente, a solução foi filtrada e lavada com ácido nítrico, amônia, álcool e água destilada respectivamente por três vezes para remover as impurezas. Para secar o material o mesmo foi colocado a $60^\circ C$ na estufa.

O material obtido foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), usando-se um aparelho Rigaku modelo Miniflex 300, com radiação $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, com passo de $0,03^\circ$ (em 2θ) e tempo de aquisição de 0,5 s.

O tamanho do médio (D) das partículas produzidas foi determinado através do Equação de Scherrer, $D = K \cdot \lambda / (h_{1/2} \cdot \cos\theta)$, em que K corresponde a constante de Scherrer, λ ao comprimento de onda dos raios - X incidentes, $h_{1/2}$ a largura a meia-altura do pico de maior intensidade e θ a posição do pico.

2.2 Ensaios Catalíticos

Para os ensaios preliminares de adsorção e do sistema Foto-Fenton, utilizou-se o corante azo Vermelho Amaranto ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$, CAS n. 915-67-3, massa molecular: $604,47 \text{ g mol}^{-1}$) como molécula poluente. As reações foram feitas em um reator de vidro comum (béquer 250 mL) sob um agitador magnético, com lâmpada fluorescente comercial de 85 Watts de potência, localizada a 12 cm acima do efluente líquido.

A concentração do corante utilizado foi de 50 mg L^{-1} , a quantidade de massa foi equivalente a 0,5 g de catalisador preparado por litro da solução do corante e $pH = 3$, ajustado com ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluído a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Inicialmente foi realizado o teste de equilíbrio de adsorção com o catalisador na solução de corante (100 mL) sob agitação, em que coletou-se alíquotas nos tempos reacionais de: 0 (só o corante sem catalisador), 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos, para



12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção 23 a 25 de abril de 2018 | Gramado - RS

Fotografia de Leonid Strelaev

verificar se o mesmo possuía potencial de adsorção.

Após verificada a adsorção, foi iniciado o processo Foto-Fenton, adicionando-se estequiometricamente 8 mmol de Peróxido de Hidrogênio e a lâmpada foi então ligada, iniciando a reação. As amostras foram coletadas nos mesmos intervalos de tempo que do teste de equilíbrio da adsorção, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e posteriormente centrifugadas para a remoção do catalizador. O experimento foi realizado a temperatura ambiente.

A remoção da concentração do poluente foi determinada pela leitura da cor em um espectrofotômetro UV-vis, do modelo Bel Photonics - SP1105, no comprimento de onda de 525nm. Com os valores das absorbâncias obtidos nas amostras dos diferentes tempos reacionais, foi determinada a eficiência de descoloração (E %), utilizando a expressão: $E (\%) = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$, em que: A_0 corresponde ao valor inicial da absorbância do corante (antes da reação começar); A_t ao valor da absorbância nos diferentes tempos reacionais.

Para verificar se houve lixiviação dos metais Ferro e Cobre na solução, foi determinada a quantidade dos mesmos na solução após os 120 minutos de reação, através da espectrofotometria de absorção atômica de chama (modelo Agilent 240FS).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme pode-se verificar na Figura 1, o material sintetizado possuiu características de picos de difração de CuFeO_2 (Cartão JCPDS nº 75-2146, grupo espacial, R-3M) em $2\theta = 31.2^\circ, 34.5^\circ, 35.7^\circ, 40.2^\circ, 43.3^\circ, 55.1^\circ, 61.0^\circ, 64.8^\circ, 70.2^\circ$ e 72.7° , confirmando que as amostras obtidas eram cristais de CuFeO_2 de forma romboédrica (Ding et al., 2016). O tamanho médio das partículas determinado pela Equação de Scherrer correspondeu a 39,4 nm.

No teste de equilíbrio de adsorção verificou-se, que o material não possuiu característica adsorptiva de remoção do corante de forma significativa, pois nas amostras coletadas ao longo dos 120 minutos, nenhuma das amostras ultrapassou

5 % de remoção do corante em relação a concentração inicial. No tempo de 5 minutos obteve-se uma remoção de cor por adsorção de 4,4 % em relação a concentração inicial. Após esta amostra, nos demais tempos reacionais os valores de adsorção permaneceram muito próximos a este.

Assim admitiu-se para o restante do trabalho que o tempo de equilíbrio da adsorção equivalia a 10 minutos, uma vez que após os 5 primeiros minutos não houve valor que indicasse maior adsorção.

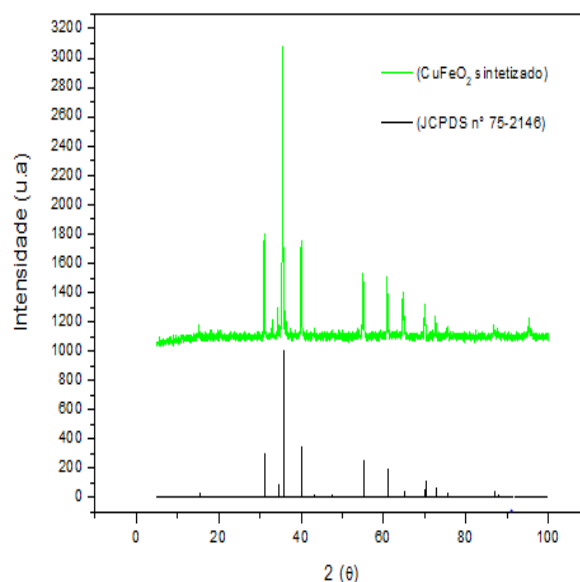


Figura 1. DRX da amostra e padrão JCPDS.

No sistema de reação Foto-Fenton, verificou-se que a remoção de cor do corante Vermelho Amaranto atingiu 92,5% em 120 minutos (conforme pode-se observar na Figura 2). Em uma hora de reação a remoção foi equivalente a 70 %. Em outro estudo, Oliveira et al. (2016) encontrou remoção total do corante Amaranto em 45 minutos de reação com o sistema foto-fenton.

O teor de Ferro lixiviado para a solução remanescente, corresponde a $0,8 \text{ mg L}^{-1}$, valor este muito inferior ao estabelecido pela legislação brasileira para descarte de efluentes em corpos hídricos, a Resolução Conama 430 (2011), a qual orienta valores de 15 mg L^{-1} para este parâmetro. Porém, a concentração de Cobre correspondeu a $1,4 \text{ mg L}^{-1}$, quantidade que ultrapassa os limites estabelecidos pela referida resolução, uma vez que



12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção 23 a 25 de abril de 2018 | Gramado - RS



para Cobre dissolvido esta orienta a concentração de 1 mg L^{-1} .

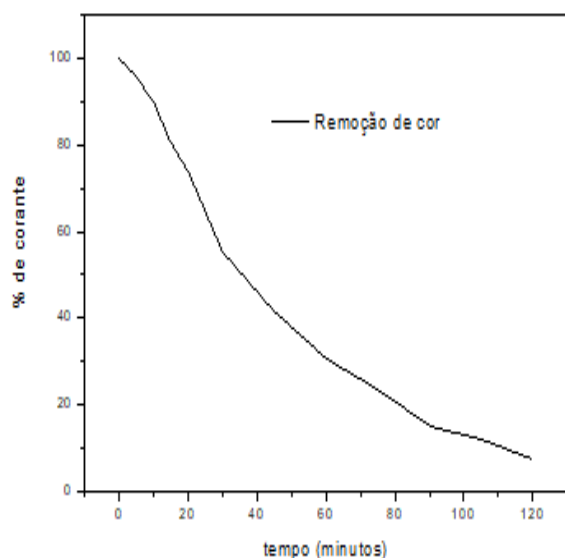


Figura 2. Eficiência de remoção de cor ao longo do tempo.

4. CONCLUSÃO

A rota de síntese formou o catalisador CuFeO_2 . Sua aplicação no sistema foto-fenton para degradar o corante Vermelho Amaranço, mostrou que este não possui capacidade de adsorção considerável, porém na reação foto-fenton fez com que o sistema obtivesse eficiência na remoção do poluente, chegando a 92,5 % em 120 minutos.

Houve baixa lixiviação de Ferro ($0,8 \text{ mg L}^{-1}$) que atende ao limite da legislação (15 mg L^{-1}), porém os valores de lixiviação de Cobre ($1,4 \text{ mg L}^{-1}$) encontraram-se superiores ao estabelecida na norma (1 mg L^{-1}).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANCHIETA, C. G.; *Síntese de ferrita de zinco (znfe2o4) por diferentes rotas e seu uso na reação heterogênea de foto-fenton*. Dissertação de Mestrado. 87 páginas, UFSM, Santa Maria, 2015.

BARRETO, W.J.; BERNARDINO, N. D'E; AFONSO, R.; DOI, S. M. O. *Quim. Nova* 34, n 4 p. 568-572, 2011.

CAI, M.; ZHU, Y.; WEI, Z.; HU, J.; PAN, S. D.; XIAO, R. Y.; DONG, C. Y.; JIN, M. C. *Science of the Tot. Env.* V. xx p. xxx-xxx, 2016.

DING, Y.; HUANG, W.; DING, Z.; NIE, G.; TANG, H. *Separation and Purif Techn*, v. 168 p.223-231, 2016.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA 430; *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*. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> acesso dezembro de 2017.

MURANAKA, C. T.; *Síntese de ferrita de zinco (znfe2o4) por diferentes rotas e seu uso na reação heterogênea de foto-fenton*. Tese de Dout. 166 páginas, USP, São Paulo, 2010.

OLIVEIRA, J. S.; DRUMM, F. C.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTO, E. L.; JAHN, S. L. *Cerâmica*. v. 20 p. 35-50, 2016.

6. AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo auxílio financeiro no desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Edson L. Foletto por todo auxílio prestado para a realização desta pesquisa.

Aos demais professores que colaboram com sugestões e dúvidas no andamento da pesquisa.

Aos técnicos que realizaram análises em equipamentos específicos.

Aos colegas que colaboraram de alguma forma com a pesquisa.