

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE CATALISADORES FERROMAGNÉTICOS NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EM EFLUENTES

Brena A. Lima¹; Rômulo D. D. O. Júnior¹; Beatriz S. Souza¹; Mayana S. B. Leite¹; Fábio W. A. Jesus¹.

¹Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e Naturais, Itapetinga, Bahia, Brasil, 45700-000.

Brena.almeidalima@hotmail.com.

Palavras-Chave: Fenton heterogêneo, Nanopartículas, Processos Oxidativos Avançados.

Introdução

A contaminação dos recursos hídricos por poluentes orgânicos complexos, como pesticidas, toxinas de cianobactérias, fármacos e corantes, constitui um dos principais desafios ambientais contemporâneos. Setores industriais como o de alimentos, químico e principalmente o têxtil estão entre os maiores responsáveis pela liberação desses compostos no meio ambiente, muitas vezes devido ao descarte de efluentes sem tratamento adequado (KATHERESAN et al., 2018; ZELIGER, 2011; NATARAJAN et al., 2017). Os efluentes têxteis, em especial, apresentam elevadas concentrações de corantes sintéticos, dos quais cerca de 30 a 50% não se fixam às fibras durante o processo de tingimento, sendo diretamente liberados no ambiente aquático (ZANONI & YAMANAKA, 2016).

Os corantes representam uma classe de contaminantes de particular preocupação devido à sua ampla utilização industrial, com mais de 100.000 tipos disponíveis e uma produção anual estimada em 1,6 milhão de toneladas (TAN et al., 2015). Estima-se que 10 a 15% desse volume seja descartado nos corpos d'água, resultando em uma carga poluidora significativa. Esses compostos, caracterizados pela presença de grupos cromóforos responsáveis pela intensa absorção na região UV-Vis e difícil biodegradação (SOON & HAMEED, 2011; ZANONI & YAMANAKA, 2016). Assim, a busca por tecnologias eficientes e sustentáveis para sua remoção torna-se essencial.

Entre as alternativas para o tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos recalcitrantes, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), que se baseiam na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécies altamente oxidantes capazes de degradar e, em muitos casos, mineralizar contaminantes em subprodutos menos tóxicos (AMORIM et al., 2009). Diversas abordagens vêm sendo estudadas, mas o processo Fenton apresenta vantagens pela simplicidade operacional, baixo custo, condições brandas de reação (temperatura e pressão ambiental) e pelo uso de ferro como catalisador, elemento abundante na crosta terrestre (NOGUEIRA et al., 2007).

Apesar da eficiência do processo Fenton homogêneo, sua aplicação em larga escala é limitada devido à geração de lodo resultante da precipitação de Fe^{3+} como Fe(OH)_3 , o que exige etapas adicionais de tratamento. O processo Fenton heterogêneo surge como alternativa promissora, pois utiliza catalisadores sólidos contendo ferro, o que elimina a formação de lodo

e facilita a recuperação do material (VORONTSOV, 2018; BOKARE & CHOI, 2014). Além disso, o uso de catalisadores ferromagnéticos permite a separação por campo magnético, aumentando a sustentabilidade e eficiência do processo. A eficácia dessa rota depende de parâmetros como a disponibilidade de espécies de ferro superficiais, a interação catalisador – H₂O₂ e a estabilidade do material em condições reacionais (SOON & HAMEED, 2011).

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo sintetizar catalisadores ferromagnéticos empregando diferentes agentes precipitantes e avaliar sua eficiência na degradação dos corantes azul de metileno (AM) e violeta cristal (VC) via processo Fenton heterogêneo. A escolha desses corantes como contaminantes modelos se justifica por sua ampla utilização industrial e elevada persistência no meio ambiente, permitindo avaliar o potencial dos materiais desenvolvidos como alternativas economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis para o tratamento de efluentes industriais.

Materiais e Métodos

Síntese dos Catalisadores Ferromagnéticos

As nanopartículas magnéticas de ferro (NPM-Fe) foram obtidas pela dissolução de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) e cloreto férrico hexahidratado (FeCl₃·6H₂O) em 30 mL de água deionizada contendo 4 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl), formando a **Solução I**. O processo de precipitação foi realizado mediante adição da **Solução I** a 500 mL de hidróxido de sódio (NaOH), utilizado como agente precipitante. A adição foi conduzida com o auxílio de uma bomba peristáltica, por gotejamento ininterrupto e controlado, até a transferência completa da solução ácida. Durante essa etapa, o sistema foi mantido sob agitação mecânica vigorosa por 5 min em mesa agitadora.

Após o término do gotejamento, a mistura permaneceu sob agitação por mais 15 min e, em seguida, foi mantida em repouso por 24 h para maturação. O precipitado magnético obtido foi separado do sobrenadante com auxílio de ímã de neodímio, lavado duas vezes com água deionizada e uma vez com acetona (C₃H₆O). O material resultante foi seco a 105 °C em estufa com atmosfera inerte por 72 h, macerado e armazenado, sendo denominado M1.

A síntese do catalisador M2 seguiu o mesmo procedimento descrito para M1 até a formação da **Solução I**. Entretanto, nesta rota, o agente precipitante utilizado foi o carbonato de sódio (Na₂CO₃), diferindo assim do material M1 apenas nesta etapa. Após a precipitação, as mesmas etapas de maturação, separação, lavagem, secagem, maceração e armazenamento foram realizadas.

Ensaios Catalíticos

A atividade catalítica dos materiais M1 e M2 foram avaliadas na degradação dos corantes azul de metileno (AM; C₁₆H₁₈ClN₃S) e violeta cristal (VC; C₂₅H₃₀ClN₃), empregando o processo Fenton heterogêneo como demonstrado na Figura 1. Para cada ensaio, foram preparados sistemas contendo 10 mg de catalisador, 10 mL da solução do corante e 200 µL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), acondicionados em tubos Falcon. Após a adição dos reagentes, os tubos

foram submetidos à agitação rotacional contínua, assegurando o contato homogêneo entre as fases até o alcance dos intervalos de reação estabelecidos.

Em cada intervalo, o catalisador sólido era separado magneticamente com o auxílio de um ímã de neodímio, permitindo a coleta do sobrenadante, o qual foi imediatamente analisado por espectrofotometria UV-Vis. As medidas de absorbância foram realizadas em 665 nm para o azul de metileno e em 590 nm para a violeta cristal, de modo a monitorar a eficiência do processo de degradação. Os ensaios foram conduzidos para ambos os corantes (AM e VC) ao longo de intervalos temporais de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, com cada ponto temporal realizado em triplicata, de modo a garantir a reproduzibilidade e confiabilidade dos dados experimentais. A eficiência de remoção dos corantes azul de metileno (AM) e violeta cristal (VC) em cada intervalo de tempo foi calculada a partir da relação entre a absorbância inicial da solução (A_0) e a absorbância média da solução no tempo t , conforme a Equação 1.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

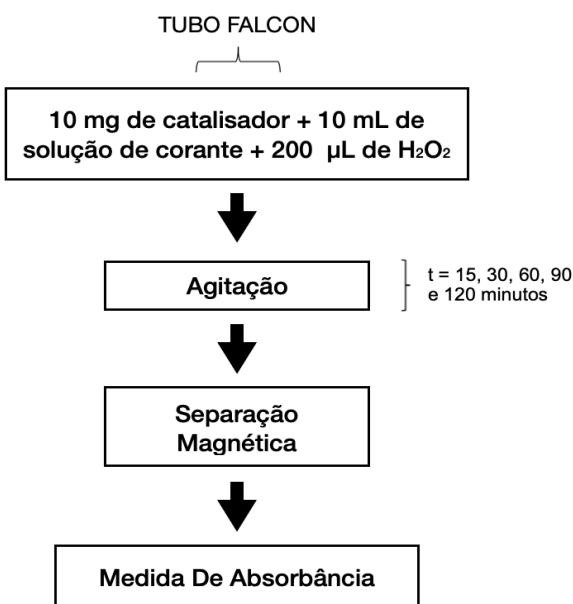


Figura 1. Esquema do teste de adsorção via Fenton Heterogêneo do AM e VC.

Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de degradação do corante azul de metileno (AM) pelo processo Fenton heterogêneo, empregando-se os catalisadores M1 e M2 sintetizados neste estudo. Observa-se que o material M1 exibiu maior capacidade de oxidação do corante ao longo do tempo, alcançando valores progressivamente crescentes de degradação. Já o catalisador M2 também foi efetivo na degradação do AM, atingindo eficiência máxima de aproximadamente 63% em 60 minutos de reação.

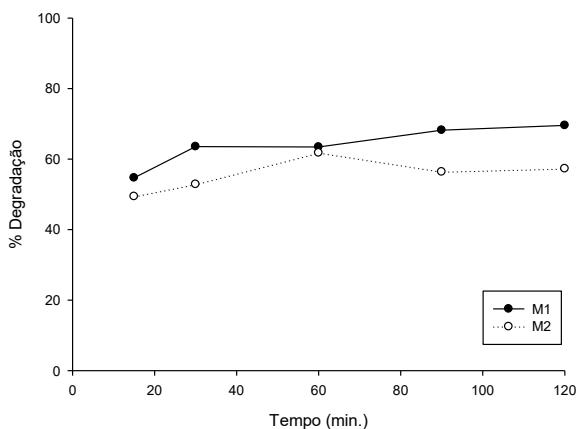


Figura 2. Degradação do AM promovida pelos catalisadores M1 e M2.

Na Figura 3 são apresentados os resultados referentes à degradação do corante violeta cristal (VC). Para o catalisador M1, foram obtidos valores superiores a 90% em todos os intervalos avaliados, com eficiência máxima de 95,08% em 90 minutos. O material M2 também apresentou desempenho satisfatório, com valores próximos a 80% em todos os tempos, atingindo sua maior eficiência em 60 minutos, com 82,15% de degradação.

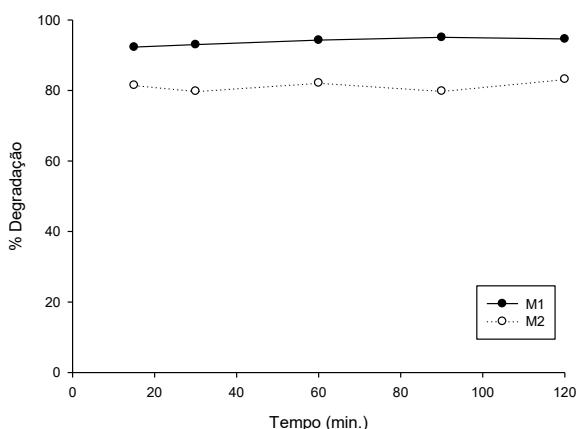


Figura 3. Degradação do VC promovida pelos catalisadores M1 e M2.

De forma detalhada, para o M1 foram obtidos os seguintes percentuais de degradação do VC: 92,30% (15 min), 93,02% (30 min), 94,29% (60 min), 95,08% (90 min) e 94,61% (120 min). Já para o M2, os valores observados foram: 81,51% (15 min), 79,80% (30 min), 82,15% (60 min), 79,83% (90 min) e 83,21% (120 min).

Esses resultados evidenciam a eficiência do catalisador M1 frente aos dois corantes, especialmente para o VC, em que apresentou desempenho consistentemente superior. O catalisador M2, embora menos eficiente em comparação ao M1, demonstrou atividade catalítica relevante, reforçando que ambos os materiais possuem potencial para aplicação em processos de degradação em efluentes com contaminantes orgânicos.

Conclusões

Os catalisadores ferromagnéticos foram sintetizados utilizando agentes precipitantes distintos, conforme a metodologia proposta neste estudo, e ambos apresentaram desempenho consistente. Os resultados obtidos na degradação do azul de metileno (AM) e da violeta cristal (VC) evidenciam a eficiência dos materiais, destacando seu potencial como alternativas promissoras, economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis para a degradação de contaminantes orgânicos com estruturas semelhantes em efluentes industriais.

Agradecimentos

Agradeço à UESB e ao CNPq pelo apoio financeiro e infraestrutura experimental, e ao meu grupo de pesquisa LCQM pelo suporte e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Referências

- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.
- KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p.4676-4697, 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, 2017.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1-3, p.1-16, mar. 2011.
- TAN, K. B.; VAKILI, M.; HORRI, B. A.; POH, P. E.; ABDULLAH, A. Z.; SALAMATINIA, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation And Purification Technology**, v. 150, p.229-242, 2015.
- VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal Of Hazardous Materials**, p.1-29, 2018.
- ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: Caracterização Química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.
- ZELIGER, H. I. Water Pollution. **Human Toxicology Of Chemical Mixtures**, p.65-95, 2011.