



Degradação de corantes alimentícios utilizando LaFeO₃ como catalisador em reação Foto-Fenton solar

Patrícia Grassi ¹, Fernanda Caroline Drumm², Siara Silvestri ³, Sérgio Luiz Jahn ⁴
Edson Luiz Foletto ⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria

¹ (engpatriciagrassi@gmail.com)

² (fernandacarolinedrumm@hotmail.com)

³ (siarasilvestri@gmail.com)

⁴ (jahn@smail.ufsm.br)

⁵ (efoletto@gmail.com)

Resumo

Nesse trabalho foram sintetizadas partículas de LaFeO₃ pela rota solvotérmica. O material obtido foi caracterizado através de difração de raios-X (DRX), BET e isotermas de adsorção-dessorção de N₂. A atividade catalítica deste material foi avaliada através da degradação de dois corantes tipo azo, frequentemente usados pela indústria de alimentos, o amarelo tartrazina e vermelho amaranto, em reação Foto-Fenton sob luz solar. Os resultados de caracterização confirmam a formação da ferrita de lantânio, com estrutura cristalina e área superficial de 5,04 m²/g. A LaFeO₃ apresentou boa atividade fotocatalítica na reação foto-fenton, solar removendo 100% da cor da solução com amarelo tartazina após 75 minutos, e após 30 min para o corante vermelho amaranto. As quantidades utilizadas na reação foram de 0,5 g/L de catalisador e 2,8 mmol/L de H₂O₂. Ambas as reações apresentaram baixa lixiviação de ferro do catalisador nas soluções.

Palavras-chave: Ferrita de lantânio. Corantes. Foto-Fenton solar.

Área Temática: Tecnologias ambientais.

Degradation of food colors using LaFeO₃ as a catalyst in reaction Photo-Fenton solar

Abstract

In this work, LaFeO₃ particles were synthesized by the solvothermic route. The material obtained was characterized by X-ray diffraction (XRD), BET and adsorption-desorption isotherms of N₂. The catalytic activity of this material was evaluated by the degradation of two azo dyes, frequently used by the food industry, tartrazine yellow and amaranth red, by Photo-Fenton reaction under sunlight. The characterization results confirm the formation of lanthanum ferrite, with crystalline structure and surface area of 5.04 m²/g. LaFeO₃ presented good photocatalytic activity in the photo-fenton reaction, solar removing 100% of the solution color with yellow tartazin after 75 minutes, and after 30 min for the amaranth red dye. The amounts used in the reaction were 0.5 g / L of catalyst and 2,8 mmol / L of H₂O₂. Both reactions presented low iron leaching of the catalyst in the solutions.

Key words: Lanthanum ferrite. Dyes. Photo-Fenton solar.

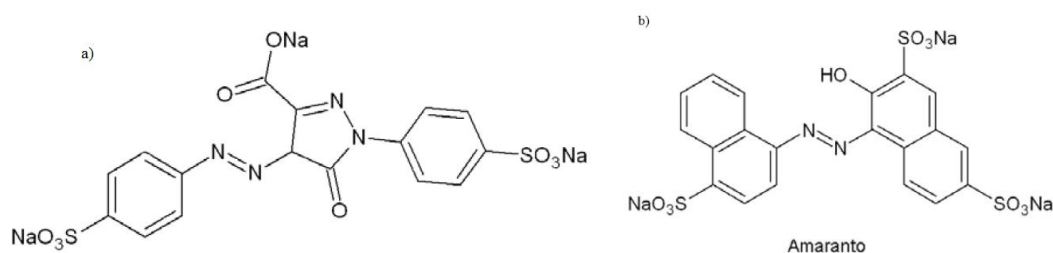
Theme Area: Environmental Technologies



1 Introdução

As indústrias alimentícias utilizam em seu processo produtivo grandes quantidades de corantes, com a finalidade de atribuir cor a seus produtos. Esses corantes possuem baixa degradabilidade frente aos métodos tradicionais utilizados em seu tratamento (SILVA et al., 2008). A presença desses corantes nas águas residuárias, principalmente do tipo azo, trazem danos ao ambiente aquático, colorindo a água e impedindo a penetração da luz. Além disso, eles podem causar efeitos cancerígenos, reações de hipersensibilidade e efeitos genotóxicos à fauna, flora e à saúde humana (VAIANO et al., 2015). Os corantes, amarelo tartrazina e vermelho amarantho são classificados como azos (Figura 1). Esse grupo de corantes é caracterizado por possuir duplas ligações entre as moléculas de nitrogênio (N=N) entre os anéis aromáticos. Essas ligações conferem cor aos corantes e são as mais reativas nessas moléculas. Podem ser oxidadas por radicais hidroxilas ou reduzidas por elétrons na banda de condução. (LEBOYEH; OLYA; ALEBOYEH. 2008; YAGUB 2014).

Figura 1: Estrutura química (a) Amarelo Tartrazina. e (b) Vermelho Amarantho



Fonte: MARMITT; PIROTTA; STÜLP (2010)

Para o tratamento de efluentes contendo esses contaminantes, o uso de processos oxidativos avançados (POAs) são métodos bastante utilizados e efetivos, pois estas tecnologias utilizam principalmente a radical hidroxila (\bullet OH) para a oxidação dos poluentes, o qual se destaca por apresentar forte poder oxidante (ARAÚJO et.al, 2016).

Dentre os POAs, as reações Fenton têm se apresentado como promissoras para degradação de grande variedade de compostos orgânicos. Estas reações consistem na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), por íons ferrosos, em meio ácido, gerando o radical hidroxila (\bullet OH). A eficiência do processo pode ser melhorada pela incidência de radiação, principalmente ultravioleta em um processo denominado Foto-Fenton, devido à geração adicional desses radicais (LENTZ; PIRES; AZEVEDO, 2009).

O Foto-Fenton solar, processo aplicado neste trabalho, é uma das mais inovadoras variações desse sistema e possibilita a utilização da irradiação solar como uma alternativa de baixo custo, principalmente no Brasil, por ser um país com energia solar abundante. Apesar do grande potencial de utilização dessa tecnologia em nosso país, ainda são poucos os estudos que utilizam este sistema (MARCELINO et al., 2015).

Uma desvantagem apresentada pelo processo Foto-Fenton homogêneo, o qual utiliza o ferro dissolvido em solução, consiste na necessidade de remoção destes íons ferrosos através de sua precipitação, formando grandes quantidades de lodos com hidróxido férricos, gerando um novo resíduo ((BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; SOUZA; ZAMORA; ZAWADZKI, 2008). Para resolver esses problemas tem sido bastante utilizado a imobilização de íons ferrosos em suportes sólidos, ou ainda a utilização de óxidos de ferro ou ferritas, as quais podem ser removidos da solução após a reação, permitindo sua reutilização no processo (MACDONALD et al., 2014).



Entre as ferritas conhecidas, a ferrita de lantânio do tipo perovskita, possui uma ampla aplicação, sendo utilizada como materiais eletrodos (SEKHARA et al. 2013), sensores químicos (MORI; ITAGAKI; SADAOKA, 2014) e catalisadores heterogêneos em reações industriais (ARANDIYAN, 2013) devido as suas vantagens de não toxicidade e alta estabilidade térmica (NIE et al., 2015), podendo ser aplicada também em reações do tipo Fenton. Desta forma este trabalho tem como objetivo principal avaliar a eficiência da LaFeO_3 como catalisador na degradação de corantes alimentícios, através da reação foto-Fenton sob irradiação solar.

2 Material e métodos

2.1. Síntese do catalisador

A síntese da ferrita de lantânio seguiu a metodologia proposta por Kuma; Thangappan; Jayavel (2017). Como precursores de lantânio e ferro foram utilizados nitrato de lantânio hexahidrato [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Vetec] e de nitrato de ferro III [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Vetec] nas proporções 1:1, colocados em 50 ml de água destilada sob agitação magnética. Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ -Vetec) foi adicionado na solução, na mesma quantidade de molar do nitrato metálico. A solução foi agitada durante 5 horas à temperatura ambiente. Utilizou-se uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH -Vetec) para ajustar o pH em 9,2 e estabilizar o nitrato na solução. Após agitação durante 3 horas à temperatura ambiente, a mistura foi transferida para autoclaves de aço inox revestidas com teflon e mantidas a 180°C durante 20 horas e depois resfriada à temperatura ambiente.

O produto final foi obtido após a lavagem com água deionizada e etanol, seguido de filtragem do pó que, subsequentemente foi seco à 100°C e calcinado a 800°C por 6 horas.

2.2. Caracterização do catalisador

A ferrita de lantânio (LaFeO_3) foi caracterizada através de um difratômetro de raios-X (Rigaku Miniflex 300), com fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, grau de avanço de $0,05^\circ$ e tempo de aquisição de 0,5 s. A análise de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, ASAP 2020 (Micromeritics), sendo a área de superfície específica determinada pelo método Brunauer, Emmett & Teller (BET). A degradação do corante orgânico foi medida através da absorbância com o uso de um espectrofotômetro (Bel Photonics, SP 1105). A quantidade de ferro dissolvido presente no fim da reação foi medida através da análise de um espectrofotômetro de absorção atômica de chama (Agilent Technologies, 200 series AA).

2.3. Degradação fotocatalítica

As atividades fotocatalíticas da ferrita de lantânio (LaFeO_3) foram avaliadas pela degradação dos corantes alimentícios amarelo tartrazina ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$ - Duas rodas) e vermelho amaranto ($\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ - Duas rodas). Os ensaios foram realizados em um foto-reator de vidro de (250 mL) com 150 mL de solução aquosa dos corantes e concentração de 50 mg/L, sob agitação magnética e irradiação de luz solar à temperatura ambiente. Antes de iniciar a reação, o pH de cada solução foi ajustado para 3 com ácido sulfúrico (0,2 M). A solução foi agitada no escuro durante 30 min para alcançar o equilíbrio de adsorção dos corantes com o catalisador. Após, foram adicionados aos foto-reatores 2,8 mmol/L peróxido de hidrogênio (H_2O_2 -50% - Exodo) e os mesmos mantidos sob luz solar. Alíquotas de 3 ml foram coletadas



em intervalos de tempo de 10 min, centrifugadas para remover o fotocatalisador e realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro de UV-vis (Bel Photonics, SP1105).

A porcentagem de degradação dos corantes ao longo do tempo foi calculada de acordo com a equação 1:

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

Onde A_0 é a absorbância inicial da solução e a A_t é a absorbância no tempo de reação t .

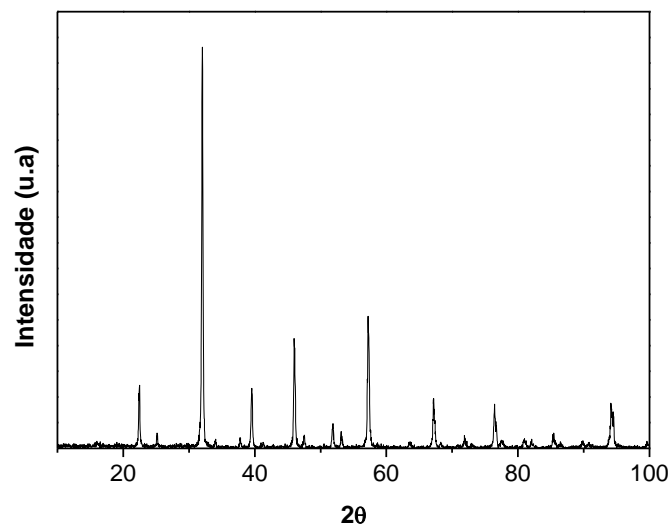
Os ensaios foram realizados na cidade de Santa Maria – RS (29° 41 '03 "S e 53° 48' 25" W) entre às 11:15h e 12:30h para o corante amarelo tartrazina e entre às 11:15 e 11:45 para o corante vermelho amaranto do dia 12 do mês de novembro de 2017.

3 Resultados

3.1 Caracterização do catalisador

A Figura 2 apresenta o difratograma da ferrita de lantânio (LaFeO_3) em que se pode verificar os picos de difração característicos mais intensos a 2θ de 22,45°, 32,01°, 39,54°, 45°, 97°, 57,21°, 67,18°, 76,45°, confirmando a formação da estrutura cristalina correspondente ao arquivo do padrão de DRX (JCDPS 15-0148). Considerando-se assim que houve a formação das partículas de ferrita de lantânio nas condições empregadas neste trabalho, assim como o encontrado em outros trabalhos da literatura (Nie et al., 2015).

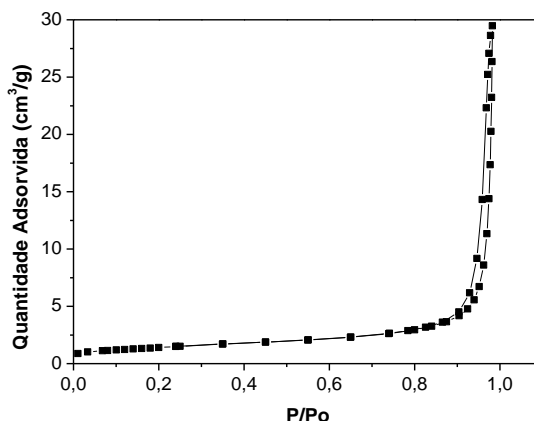
Figura 2: Difratograma do catalisador LaFeO_3 .



Os resultados indicaram que LaFeO_3 tem uma estrutura com área superficial de 5,04 m^2/g . De acordo com as normas da IUPAC, as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio apresentadas na Figura 3 são do tipo IV, representando predominantemente estrutura característica mesoporosa da LaFeO_3 , com um *loop* de histerese observado na faixa de 0,75-1,0 p/p_0 .



Figura 3: Isoterma adsorção/dessorção de nitrogênio.



3.2 Atividade fotocatalítica do catalisador $LaFeO_3$

As reações para determinar a atividade catalítica da ferrita de lantânio ($LaFeO_3$) foram realizadas com as variações apresentadas no quadro 1. Todas as reações foram realizadas em pH 3 e tempo de experimento de 75 minutos para o amarelo tartrazina e 30 minutos para o vermelho amaranço.

Quadro 1: Variações nas reações de atividade catalítica da ferrita de lantânio.

Reação	H ₂ O ₂ (2,8 mmol/L)	Radiação solar	Catalisador (0,3 g/L)
A		x	x
B			x
C	x		
D	x	x	
E	x		x
F	x	x	x

As reações A, B e C não apresentaram degradação significativa. As Figuras 4 e 5 mostram os resultados da atividade catalítica da ferrita de lantânio na degradação dos corantes amarelo tartrazina e vermelho amaranço para as reações D, E e F, respectivamente.

Figura 4 Comparação da eficiência de descoloração do amarelo tartrazina nos ensaios D (H₂O₂ + Luz solar), E (Fenton), F (Foto-Fenton).

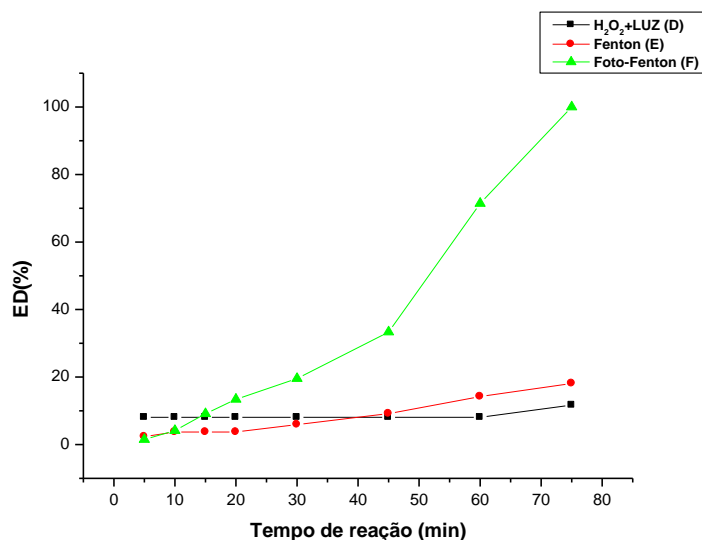
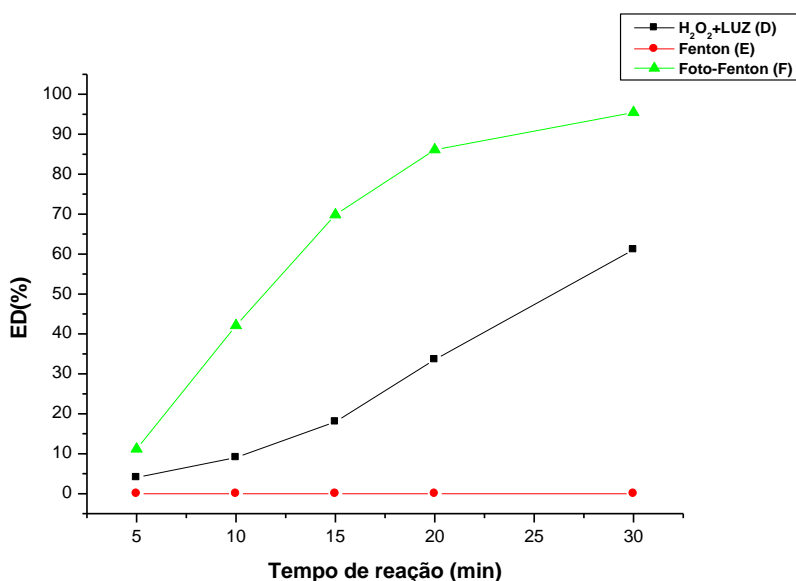


Figura 5: Comparação da eficiência de descoloração do vermelho amaranço nos ensaios D (H₂O₂ + Luz solar), E (Fenton), F (Foto-Fenton).



A intensidade da radiação solar do início dos experimentos foi de 2877 KJ/m² (INMET,2017). Pode-se observar que para o corante amarelo tartrazina e vermelho amaranço na ausência do catalisador (D), na presença de H₂O₂ e luz solar, as eficiências de remoções dos corantes foram de 11,68% e 61,07%, respectivamente. Já na reação Fenton, na ausência da radiação solar, na presença do catalisador (LaFeO₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (E), a degradação ocorreu apenas para o corante amarelo tartrazina (18%), e na reação Foto-Fenton (F), na presença do catalisador (LaFeO₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e luz solar, a degradação atingiu 100% para ambos corantes.

O amarelo tartrazina possui um número maior de duplas ligações que o corante vermelho amaranço (figura 1), necessitando de maior tempo para realizar a sua degradação.



Ao término do tempo de reação, foi realizado espectrometria de absorção atômica para verificar a quantidade de ferro dissolvido na solução aquosa. Os resultados demonstraram uma concentração de 2,8 e 2,4 mg/L de Ferro para o amarelo tartrazina e o vermelho amaranço, respectivamente, dentro dos padrões de lançamento de efluentes permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 430/2011), onde o máximo permitido é 15 mg/L.

4 Conclusão

As partículas de ferrita de lantânio (LaFeO_3) foram sintetizadas pela rota solvotérmica e as caracterizações mostram que foram obtidas com sucesso. Na reação Foto-Fenton (F) a eficiência catalítica da LaFeO_3 foi eficaz para ambos corantes, 100% em 75 minutos de reação para o corante amarelo tartrazina e 30 minutos para o corante vermelho amaranço. Já nas reações somente com peróxido e luz solar (D) e Fenton (E) a eficiência foi aproximada 11,68% e 18%, respectivamente, para o amarelo tartrazina. Nessas condições, não se observou atividade na reação (E) para o vermelho amaranço, apenas para a reação (D) (61,07%). Conforme os resultados obtidos, a LaFeO_3 mostra-se um promissor catalisador em reações de degradação de corantes tipo azo sob radiação solar.

Agradecimentos

A CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

ANDOULSI, R.; HORCHANI-NAIFER, K.; FÉRID, M. "Structural and electrical properties of calcium substituted lanthanum ferrite powders". **Powder Technology**, 2012. v. 230, n. 3, p. 183–187.

ARANDIYAN H et al. "Three-dimensionally ordered macroporous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ with high surface areas: active catalysts for the combustion of methane". **Journal of Catalysis** V. 307. Novembro 2013. pg 327–339.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment". **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2014. v. 2, n. 1, p. 557–572.

ARAÚJO, K. S., ANTONELLI, R., GAYDECZKA, B., GRANATO, A. C., & MALPASS, G. R. P. "Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais". **Revista Ambiente & Água**. vol. 11 n. 2. Março de 2016. pg 1-12.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>



GUPTA, V. K., JAIN, R., & VARSHNEY, S. "Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents". **Journal of Colloid and Interface Science**. V.312 n.2. Agosto de 2007. pg-292-296.

INMET Instituto Nacional de Meteorologia. **Dados on line da Estação Automática: Santa Maria (RS)**. Disponível em: www.inmet.gov.br. Acesso em: 12/11/2017.

KUMAR, R. D.; THANGAPPAN, R.; JAYAVEL, R. "Synthesis and characterization of LaFeO₃/TiO₂ nanocomposites for visible light photocatalytic activity". **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. .v.101. Fevereiro de 2017.pg 25-33.

LENTZ, A. M.; PIRES, M.; AZEVEDO, C. M. Degradação de Azo Corantes utilizando Processo Foto-Fenton Heterogêneo. **In: X SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**. 2009, Porto Alegre, PUCRS, Anais X Salão de Iniciação Científica – PUCRS, RS: 2009. p. 1213-1215 PUCRS.

MARMITT S. PIROTTA L.V; STÜLP S.; "Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios". **Química Nova**. v. 33 n. 2 08 de Março de 2010; pg: 384-388.

MARCELINO, R. B. P. et al. "Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil". **Environmental Science and Pollution Research**. V. 22, n. 2. Janeiro 2015. pg. 762-773.

MORI M; ITAGAKI Y.; SADAOKA Y. "Effect of VOC on ozone detection using semiconducting sensor with SmFe_{1-x}CoxO₃ perovskite-type oxides". **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 163 n. 1 Março 2012. pg: 44–50.

NIE Y.; ZHANG L.; LIY-Y; HU C.; "Enhanced Fenton-like degradation of refractory organic compounds by surface complex formation of LaFeO₃ and H₂O₂". **Journal of Hazardous Materials**. V. 294 n. 30 Agosto 2015. Pge 195-200

SEKHARA P.K.et al. "Effect of perovskite electrode composition on mixed potential sensor response." **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 183. Julho de 2013. pg 20–24.

SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. "Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton". **Química Nova**. V.31. n.5. 2008.pg- 1-9.

VAIANO, V. et al. "Food azo-dyes removal from water by heterogeneous photo-Fenton with LaFeO₃ supported on honeycomb corundum monoliths". **Journal of Environmental Engineering**. v. 141, n. 12. 2015. pg. 04015038-1- 04015038-8

WANG, K. et.al. (2017). "Immobilizing LaFeO₃ nanoparticles on carbon spheres for enhanced heterogeneous photo-Fenton like performance". **Applied Surface Science**. V.404. 15 de março de 2017. pg- 138-145

YAGUB, M. T. et al. (2014) "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review". **Advances in Colloid and Interface Science** v. 209, pg. 172–184.