



Atividade catalítica da ferrita de cobalto na degradação de corante em reação Fenton sob luz solar e visível

**Jivago S. de Oliveira¹, Fernanda C. Drumm², Patrícia Grassi³, Siara Silvestri⁴,
Edson L. Foletto⁵**

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

¹ (jivago.s.o@hotmail.com)

² (fernandacarolinedrumm@hotmail.com)

³ (engpatriciagrassi@gmail.com)

⁴ (siarasilvestri@gmail.com)

⁵ (efoletto@gmail.com)

Resumo

Este trabalho tem como principal objetivo sintetizar a ferrita de cobalto e utilizá-la como catalisador Foto-Fenton, afim de avaliar a remoção da cor e mineralização do corante vermelho Amaranto, sob radiação solar e lâmpada de luz visível. As partículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) foram sintetizadas através da rota solvotérmica e caracterizadas por difração de raios-X (DRX), BET e por isothermas de adsorção/dessorção de N_2 . A atividade catalítica foi avaliada através da remoção da cor e do carbono orgânico total (COT) do corante quando exposto à ambas fontes de radiação. Os resultados de caracterização mostraram a formação da ferrita de cobalto de fase única (CoFe_2O_4), com estrutura cristalina e área superficial de $116 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Verificou-se que a remoção de cor do corante Vermelho Amaranto foi maior na luz solar (92%) que na luz visível (33%) em 30 min. Nas mesmas condições, também houve maior remoção de carbono orgânico total, na luz solar com 72% e na luz visível 53% em 4h. Portanto, a ferrita de cobalto apresenta-se como um material promissor para uso na reação de Foto-Fenton sob radiação solar e luz visível para a degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas principalmente corantes.

Palavras-chave: Ferrita de cobalto. Foto-Fenton Heterogêneo. Vermelho Amaranto.

Área Temática: *Tecnologias Ambientais*

Catalytic activity of cobalt ferrite on degradation of dye in Fenton reaction under sunlight and visible

Abstract

This work has as main objective to synthesize the cobalt ferrite and to use it as a Photo-Fenton catalyst, in order to evaluate the color removal and mineralization of Amaranto red dye, under solar radiation and visible light lamp. The cobalt ferrite particles (CoFe_2O_4) were synthesized through the solvothermal route and characterized by X-ray diffraction (XRD), BET and adsorption / desorption isotherms of N_2 . The catalytic activity was evaluated by removing the color and total organic carbon (TOC) of the dye when exposed to both sources of radiation. The characterization results showed the formation of single phase cobalt ferrite (CoFe_2O_4), with crystalline structure and surface area of $116 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. It was found that the color removal of Amaranto Red dye was higher in sunlight (92%) than in visible light (30%) in 30 min. Under the same conditions, there was also greater removal of total organic carbon, in sunlight with 72% and in visible light 53% in 4h. Therefore, cobalt ferrite presents as a promising material for use in the photo-Fenton reaction under solar radiation and visible light for the degradation of organic pollutants in aqueous solutions mainly dyes.

Key words: Cobalt ferrite. Photo-Fenton Heterogeneous. Amaranto Red.

Subject Area: Environmental Technologies



1.Introdução

O lançamento de águas residuárias contendo corantes orgânicos sintéticos, causam sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente, devido à sua toxicidade e efeitos cancerígenos. A presença de corantes pode diminuir a penetração da luz nos corpos d'água e resultar na redução da fotossíntese e redução de oxigênio dissolvido, ameaçando a vida aquática (BABAEI et al. 2017; UMUT; DEMIRTAS 2015).

Os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido bastante utilizados na degradação de corantes, pois são métodos destrutivos que se caracterizam pela geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$). Os radicais gerados são capazes de oxidar os compostos orgânicos presentes nas águas residuárias (ALEKSIĆ 2010).

Dentre os POA's, destaca-se a reação Fenton, conhecida por degradar poluentes recalcitrantes, sendo muito estudado devido à facilidade de operação, uso de reagentes de baixa toxicidade e alto desempenho de oxidação (CHAKINALA et al., 2008; CHU et al., 2012). Este processo baseia-se na reação de Fe (II) com H_2O_2 como oxidante para gerar os radicais hidroxila, mineralizando os contaminantes orgânicos presentes na água em CO_2 e H_2O (SHARMA et al.).

Em comparação com o processo Fenton homogêneo, o uso de catalisadores contendo ferro em fase sólida, como os óxidos de ferro e estes suportados em outros materiais, são atraentes devido às vantagens que o processo apresenta, tais como a reciclagem e a facilidade de recuperação (WANG et al., 2010).

Os catalisadores heterogêneos Fenton, especialmente aqueles contendo óxidos de ferro, ou ferritas podem ter sua eficiência melhorada na presença de radiação UV-Vis, processo denominado foto-Fenton, devido à constante foto-redução de Fe^{+3} à Fe^{+2} , e geração adicional dos radicais hidroxila, altamente reativos (GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2010).

As ferritas, como a ferrita de cobalto, apresentam fórmula geral MFe_2O_4 , onde M representa um cátion metálico, são muito utilizadas como catalisadores heterogêneos devido ao fato de possuírem alta atividade catalítica, estrutura cristalina estável, solubilidade extremamente baixa e, especialmente, propriedade magnética para a separação do meio reacional por um campo magnético (DU et al., 2016).

Neste trabalho pretende-se sintetizar a ferrita de cobalto e utilizá-la como catalisador foto-Fenton, afim de avaliar a remoção da cor e mineralização do corante vermelho Amaranto, sob radiação solar e lâmpada de luz visível.

2.Material e Métodos

2.1 Síntese do catalisador

A CoFe_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 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), razão estequiométrica de 1:2 = Co:Fe, como precursores. Etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) foi utilizado como solvente. A solução foi preparada utilizando-se 4 mmol de cloreto de cobalto e 8 mmol de cloreto férrico, os quais foram dissolvidos em 120 mL de etilenoglicol, sob agitação, seguido da adição de 60 mmol de acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Após, a solução foi transferida para autoclaves de inox revestidas com teflon, e submetidas a uma temperatura de 200 °C por 10 horas. Por fim, a CoFe_2O_4 foi lavada e seca a 80 °C.

2.2 Caracterização



As fases cristalinas presente no sólido formado foram determinadas empregando difração de raios-X (DRX). Os ensaios foram realizados em aparelho Rigaku modelo Miniflex 300, com radiação Cu K α ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, com com passo de $0,03^\circ$ (em 2θ) e tempo de aquisição de 0,9 s. A área de superfície (BET) e o tamanho médio dos poros foram determinados pela técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio através do equipamento Micromeritics ASAP 2020 a 77K. 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 Ensaio fotocatalítico

A concentração utilizada do corante azo vermelho Amaranto (CAS n. 2611-82-7, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$) foi de 75 ppm. Os experimentos foram realizados empregando uma relação de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador em 100 mL de solução. O pH da solução foi ajustado para 3 utilizando solução de $0,1 \text{ M}$ de H_2SO_4 . A solução foi mantida sob agitação no escuro até atingir o equilíbrio de adsorção. Logo, iniciou-se o processo foto-Fenton, adicionando 8 mmol.L^{-1} de H_2O_2 e expondo o sistema à radiação da lâmpada espiral fluorescente (EMPALUX, 85W) e à luz solar. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

A eficiência da descoloração foi verificada em termos de redução da absorbância, no comprimento de onda de 520 nm (espectrofotômetro UV-visível, SP1105, BEL Photonics), determinada através da seguinte expressão:

$$\text{ED \%} = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100,$$

onde: C_0 é a concentração inicial de corante e C_t é concentração de corante tempo de reação t .

As medições carbono orgânico total (COT) foram realizadas usando um analisador de TOC-L CPH /CPN (Shimadzu). A eficiência na mineralização foi calculada pela equação:

$$\text{Remoção de carbono orgânico total} = [(COT_0 - COT_t) / COT_0] \times 100,$$

onde: COT_0 é a concentração inicial de corante e COT_t é concentração de corante tempo de reação t .

Os ensaios expostos à luz solar foram realizados na cidade de Santa Maria – RS ($29^\circ 41' 03'' \text{ S}$ e $53^\circ 48' 25'' \text{ W}$) entre às 10:30 e 14:30h dos dias 10 a 12 do mês de outubro de 2017.

3.Resultados e Discussão

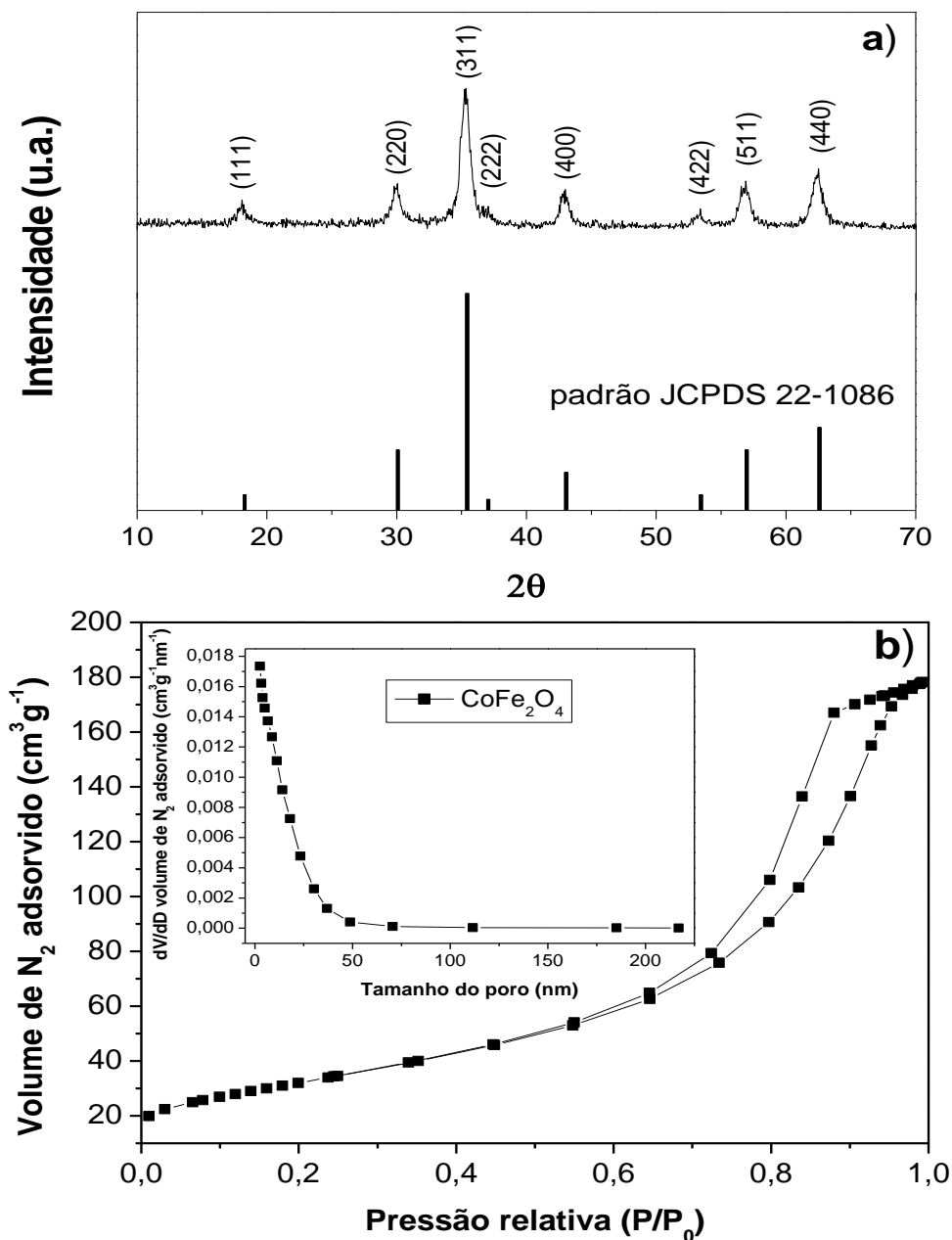
3.1 Caracterização

A Figura 1a apresenta os difratogramas de raios-X de CoFe_2O_4 , onde podemos observar que houve a formação da fase única CoFe_2O_4 , de acordo com o cartão JCPDS 22-1086, sem a presença de picos de qualquer outra fase. A Figura 1b apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a distribuição de tamanho de poros da CoFe_2O_4 . Na Figura 1b, observa-se que a isoterma da CoFe_2O_4 apresenta um acentuado *loop* de histerese,



indicando um material com estrutura mesoporosa do tipo IV, de acordo com a classificação International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

Figura 1 (a) Difração de raio X (b) isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da CoFe₂O₄.



Os dados das propriedades físicas foram obtidos pelos métodos BJH e BET a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio. A área superficial específica da CoFe₂O₄ obtida foi de 116 m².g⁻¹, o volume total de poros 0,282 cm³.g⁻¹ e o diâmetro médio dos poros foi de 8,88 nm. As reações catalíticas são favorecidas por uma estrutura mesoporosa com alta área superficial, tal como encontrado na ferrita produzida, uma vez que estas ocorrem na superfície do material, e os mesoporos contribuem para o aumento da área.



A Figura 2 ilustra as partículas do material atraída por um ímã, confirmando suas propriedades magnéticas, as quais podem ser facilmente separadas por um campo magnético da solução a ser degradada.

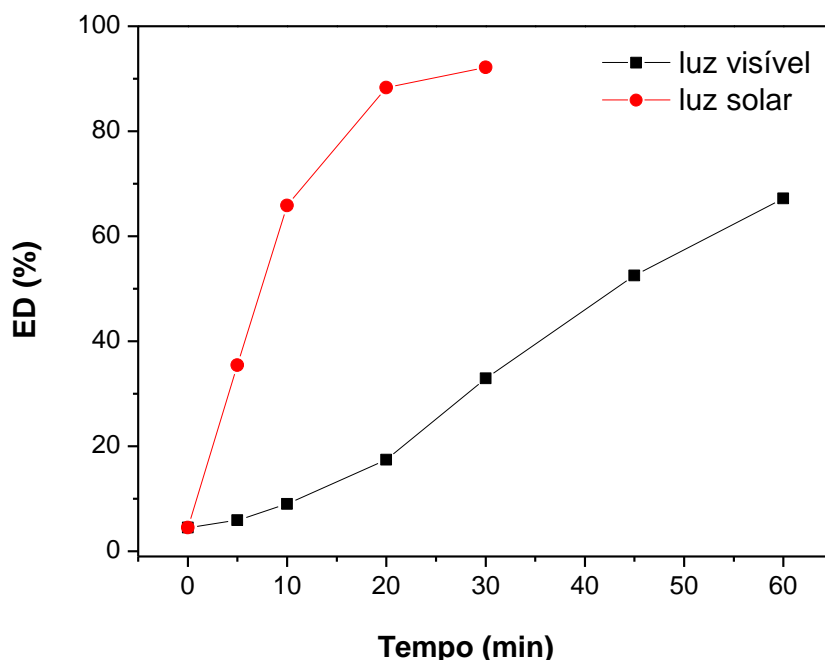
Figura 2 Partículas de Ferrita de cobalto sendo atraídas por um ímã.



3.2 Atividade catalítica

A Figura 3 apresenta os resultados da eficiência de descoloração da CoFe_2O_4 para a solução de corante Amaranto, na presença de irradiação artificial visível e na presença de luz solar. Cabe ressaltar que ensaios preliminares realizados sob a condição Fenton (presença de catalisador, peróxido de hidrogênio e ausência de radiação) apresentaram eficiências desprezíveis, com cerca de 4% de remoção de cor.

Figura 3 Eficiência de descoloração da solução de vermelho Amaranto sob luz visível e solar.



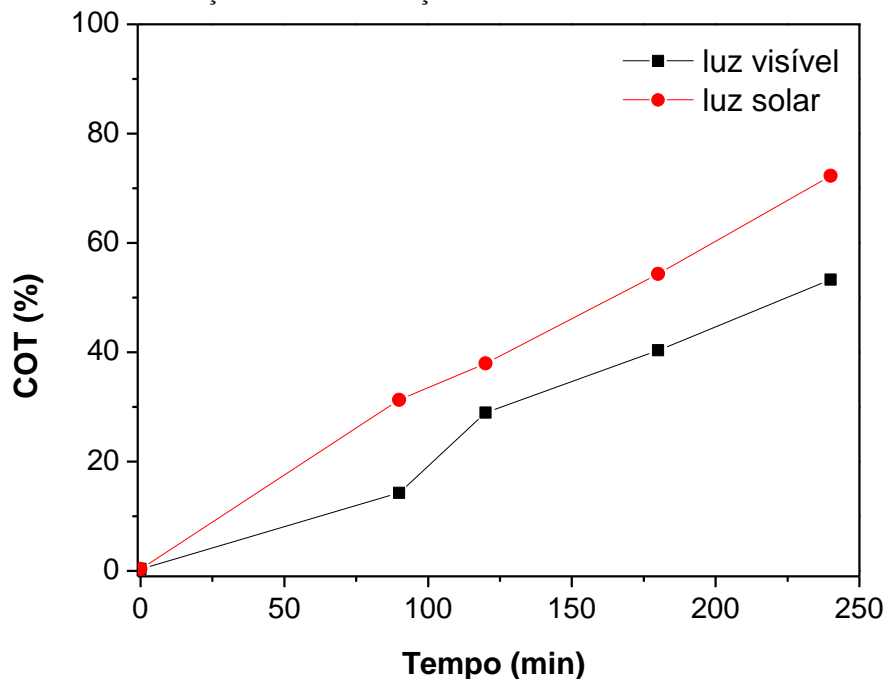
Para ambas fontes de radiação, a adsorção do corante pela ferrita de cobalto foi mínima (4%). A remoção da cor do corante vermelho Amaranto quando exposto à luz solar foi de 92% em apenas 30 min. Quando o sistema foi exposto à luz visível da lâmpada, em 60



min a remoção de cor foi de 67%. A utilização da radiação solar promoveu um ganho na atividade catalítica em relação à luz visível.

A Fig. 4 apresenta os resultados da remoção de COT para o catalisador irradiados sob luz solar e visível. A remoção de carbono orgânico total foi ligeiramente mais eficiente quando o sistema foi exposto à luz solar (72%). Acredita-se que essa melhora na eficiência do catalisar frente à radiação solar seja devido à esta possuir um amplo espectro de radiação, além de radiações mais intensas que a radiação visível apresentada pela lâmpada.

Fig. 4. Eficiência de remoção de COT da solução de vermelho Amarantho sob luz visível e solar.



Devido à reação Fenton ser operada em pH ácido (abaixo de 3), os íons ferrosos podem ser lixiviados para a solução durante a reação. Dessa forma, esse elemento foi monitorado por espectrometria de absorção atômica de chama a fim de avaliar a estabilidade dos catalisadores. Os valores de ferro encontrados foram muito baixos, entorno de $0,45 \text{ mg.L}^{-1}$, mesmo após 240 min de reação, o que está dentro do permitido para efluentes conforme determinação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 430/2011, que permite o lançamento de ferro em efluentes de até 15 ppm.

4. Conclusão

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) foi sintetizada via solvotermal e sua formação foi confirmada pela difração de raios-X. O material sintetizado apresenta estrutura mesoporosa com área superficial de $116 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Os resultados de atividade catalítica da ferrita de cobalto foram eficientes sob ambas fontes de radiação, sendo mais efetiva sob a luz solar. A remoção de cor do corante vermelho Amarantho sob luz solar foi de 92% em apenas 30 min e a remoção de carbono orgânico total (COT) foi de 72% após 4h. Sendo assim, a ferrita de cobalto sintetizada neste trabalho tem grande potencial para ser utilizada como catalisador em reações de degradação de corantes, por apresentar alta eficiência quando exposto à luz solar e por não lixiviar material para a solução.



Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

- ALEKSIĆ et al “*Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water — The application of zeolite assisted AOP's*”. **Desalination**. v. 257 Julho de 2010. Pg. 22–29.
- BABAEI et al. “*Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@C)*”. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.56, Dezembro de 2017, pg. 163-174
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>
- DU, Y.; MAB, W.; LIUA, P.; ZOUB, B.; MA, J. “*Magnetic CoFe₂O₄nanoparticles supported on titanate nanotubes(CoFe₂O₄/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst forperoxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants*”. **Journal of Hazardous Materials**, v. 308, pg. 58–66, 2016.
- GARRIDO-RAMÍREZ, E.G.; THENG, B.K.G.; MORA, M.L. “*Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions e a review*”. **Appl. Clay Sci.**, v. 47, pg. 182-192, 2010.
- PIMENTEL, D.; BERGER, B.; FILIBERTO, D.; NEWTON, M. et al. “*Water Resources: Agricultural and Environmental Issues*”. **Bioscience**, v. 54, n. 10, Outubro de 2004, pg. 909-918.
- SHARMA et al “*Assortment of magnetic nanospinels for activation of distinct inorganic oxidants in photo-Fenton's process*”. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.402, Julho de 2015, pg. 53-63.
- UMUT A.; DEMIRTAS E.A. “*Degradation of burazol blue ED by heterogeneous fenton process: simultaneous optimization by central composite design*”. **Journal Desalination and Water Treatment**. v. 56, n. 12, Outubro de 2015, pg. 3346-3356.
- WANG, W.; ZHOU, M.; MAO, Q.; YUE, J.;WANG, X. “*Novel NaY zeolite-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient heterogeneous Fenton catalyst*”. **Catalysis Communications**, v.11, n. 11 , p. 937-941, 2010.