

I-1020 - NANOCOMPÓSITO DE GRAFENO MAGNÉTICO E CARVÃO ATIVADO APLICADO A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEIA PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTE ORGÂNICO

Maria Eliana Camargo Ferreira ⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Estadual de Maringá. Mestra em Tecnologias Limpas pela Universidade Cesumar, UNICESUMAR, Maringá-PR. Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá, PEQ-UEM, Maringá-PR.

Eduarda Gameleira Bernardino ⁽²⁾

Engenheira Civil pela Universidade Cesumar, UNICESUMAR. Mestra em Tecnologias Limpas pela UNICESUMAR, Maringá-PR.

Rosângela Bergamasco ⁽³⁾

Engenheira Química. Docente no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, PEQ-UEM, Maringá-PR.

Natália Ueda Yamaguchi ⁽⁴⁾

Engenheira Química. Docente no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas, Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação, ICETI, Universidade Cesumar, UNICESUMAR, Maringá-PR.

Endereço ⁽⁴⁾: Avenida Guedner, 1610, Jardim Aclimação – Maringá – PR – CEP: 87050-900 – Brasil – Tel: (44) 3027-6350 – e-mail: natalia.yamaguchi@unicesumar.edu.br

RESUMO

A degradação ambiental e a poluição da água devido ao tratamento inadequado e despejo irregular de efluentes industriais, tornaram-se uma preocupação na comunidade científica. A fotocatalise heterogênea compõe os Processos Oxidativos Avançados (POA) e é um método promissor para a degradação de diversos contaminantes, podendo ser aplicada tanto em luz visível quanto por radiação de luz ultravioleta (UV). A presente pesquisa teve como objetivo desenvolver um fotocatalisador magnético de grafeno, carvão ativado e ferrita de manganês e avaliar seu potencial de remoção com e sem peróxido de hidrogênio (H₂O₂) comparando-o com o carvão ativado puro por meio da fotocatalise e foto-Fenton. O desempenho do material foi avaliado sob radiação UV com a massa de 10 mg em pH neutro, dispersos em amostras artificialmente poluídas por azul de metileno. Após 120 minutos, verificou-se que a adição de H₂O₂ potencializou a oxidação do nanocompósito, degradando 33% do corante orgânico. Enquanto que, as amostras com carvão ativado e apenas nanocompósito, degradaram 24% e 18%, respectivamente. Constatou-se que, o fotocatalisador possui ótima capacidade oxidativa para o contaminante, visto que a massa utilizada foi baixa. Ainda, a utilização de H₂O₂ promove a decomposição catalítica e a produção de radicais hidroxila, degradando o contaminante com a reação íons ferro presente na ferrita de manganês.

PALAVRAS-CHAVE: Processos oxidativos avançados, Azul de metileno, Sustentabilidade, Tratamento de água.

INTRODUÇÃO

O aumento de atividades industriais está comprometendo a qualidade da água e causando risco ao ser humano e a natureza. A poluição de efluentes contaminados por corantes sintéticos causa danos irreparáveis à saúde humana e vida aquática e, muitas vezes necessitam de tratamentos específicos e pontuais para estabelecer um ambiente saudável e garantir a proteção do ecossistema (KARIMI; RAJABI; KAVOSHI, 2020). Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vem sendo aplicados para a remoção de poluentes orgânicos persistentes, visto que os tratamentos convencionais são, muitas vezes, limitados à remoção de alguns contaminantes. O princípio de oxidação da maioria dos POAs é a geração de radicais altamente reativos e não seletivos que atuam degradando esses contaminantes persistentes aos tratamentos convencionais (DE OLIVEIRA et al., 2020).

A fotocatalise heterogênea é considerada uma tecnologia limpa pois tem a capacidade de mineralizar contaminantes emergentes por meio da geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que são gerados na presença de semicondutores com propriedades reativas sob radiação ultravioleta (UV), visível ou solar. O foto-Fenton é um importante processo na fotodegradação de contaminantes orgânicos sob radiação UV na presença de Fe^{+3} e H_2O_2 onde ocorre a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} e oxidação do ligante, originando os ($\bullet\text{OH}$). (AOUDJ; DROUCHE; KHELIFA, 2019).

O carvão ativado de osso bovino está entre os materiais alternativos para aplicação no tratamento da água, como um adsorvente altamente promissor. Apesar de pouco aplicado, sua superfície irregular com poros bem definidos e altos teores de cálcio e fósforo, provou ser eficiente na remoção de micropoluentes emergentes, como o hormônio 17β -estradiol (NIPPES et al., 2021) e, atuando como meio adsorvente em filtros domésticos de desfluoretação na remoção do excesso de íons fluoreto na água para abastecimento público (BEN; KUNTATH; CORD, 2008). Paralelamente, nanopartículas magnéticas de óxido de grafeno (OG) tem sido verificada como um material promissor na remoção de poluentes aplicadas ao tratamento de água por meio de atividade fotocatalítica. Esse derivado do grafeno, quando suportado à MnFe_2O_4 reduz a taxa de recombinação de elétrons-lacuna, potencializando a difusão dos reagentes em locais ativos no nanocompósito, além de melhorar a capacidade de adsorção da ferrita por meio de sua elevada condutividade elétrica e estabilidade de sedimentação (WANG et al., 2017).

OBJETIVO

Dada a relevância do tema, a presente pesquisa objetivou desenvolver um eficiente fotocatalisador magnético de grafeno, ferrita de manganês e carvão ativado e avaliar seu potencial de remoção do corante azul de metileno (AM) em amostras poluídas artificialmente, atendendo aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU).

MATERIAIS E MÉTODOS

PRIMEIRA ETAPA: SÍNTESE DO FOTOCATALISADOR MAGNÉTICO

A Figura 1 apresenta a metodologia utilizada para a síntese do nanocompósito, guiada por trabalhos anteriores (FERREIRA et al., 2022; LUCIANO et al., 2020).

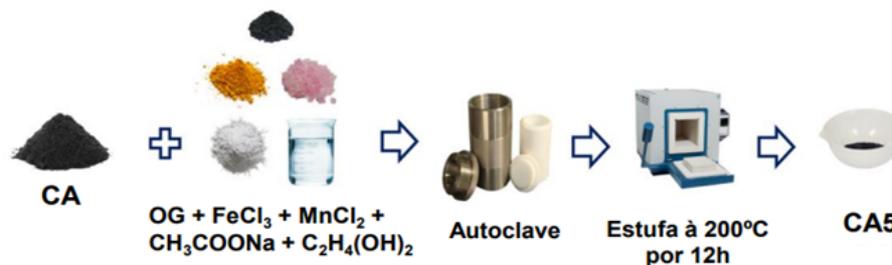


Figura 1 – Esquematização do processo de síntese do fotocatalisador magnético.

Fonte: As autoras.

Primeiramente, realizou-se a síntese do nanocompósito de carvão ativado (CA) e óxido de grafeno (OG). O óxido de grafeno foi previamente preparado seguindo a metodologia Hummers modificado (HUMMERS, W. S.; OFFEMAN; E., 1957; UEDA YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI, 2016). Adicionou-se então, 0,1g de óxido de grafeno em 30 ml de etileno glicol, dissolvidos sob ultrasonicação por aproximadamente 3 horas. Posteriormente, adicionou-se à solução cloreto de ferro (FeCl_3), cloreto de manganês (MnCl_2) e acetato de sódio e por último, o carvão ativado granular. Os compostos foram transferidos para a autoclave e levados a estufa à 200°C por 12 horas. O material resultante foi lavado com etanol e água destilada e secos em forno à 60° por 12.

SEGUNDA ETAPA: ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Avaliou-se a degradação fotocatalítica do nanocompósito magnético de CA5 por meio de uma solução contaminada artificialmente com concentração conhecida de 10 mg L⁻¹ de corante azul de metileno (AM). As amostras foram analisadas em triplicata, sendo dispersos 10 mg do nanocompósito em um béquer com 200 mL da solução de AM, mantidos sob agitação constante por 120 minutos, sendo que os primeiros 40 minutos as amostras foram mantidas no escuro a fim de se atingir o equilíbrio de adsorção nas soluções. Com a intenção de manter o percentual de erro abaixo de 5%, todas as amostras foram realizadas em triplicata.

Após os 40 minutos, adicionou-se em apenas uma triplicata de CA5, 0,1 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Então, as amostras foram expostas a radiação de luz ultravioleta pelos 80 minutos de reação restantes. Em intervalos de 20 min, durante todo o processo experimental, alíquotas de 3 mL foram coletadas e suas absorvâncias foram aferidas no comprimento de onda de 664 nm por espectrofotometria UV-VIS.

Calculou-se a eficiência de remoção por meio da Equação 1:

$$\text{Eficiência de remoção} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

Onde C₀ é a concentração inicial de AM e C_t é a concentração instantânea de AM após a fotocatalise.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se que os fotocatalisadores utilizados (CA, CA5 e CA5+H₂O₂) apresentaram uma eficiência moderada de degradação do contaminante. Durante os 40 minutos iniciais, todas as amostras de catalisadores removeram cerca 11-12% de AM e, após serem submetidos a irradiação UV e adicionado H₂O₂ junto ao fotocatalisador CA5, o desempenho de degradação aumentou chegando a quase 34%, conforme observa-se na Figura 2.

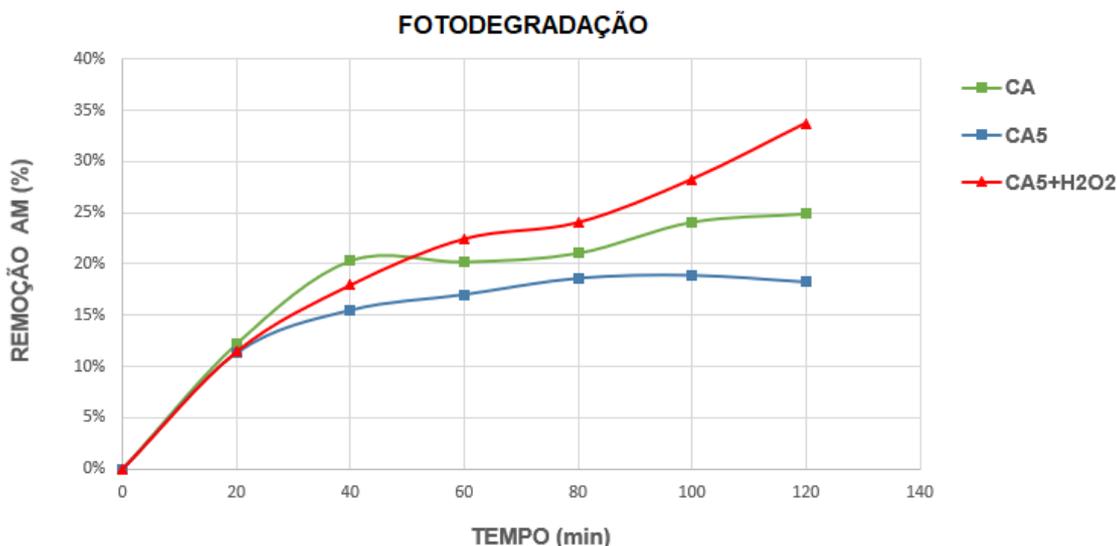


Figura 2 – Eficiência de fotodegradação de azul de metileno

Constatou-se que o potencial de degradação aumentou, devido a indução do sistema com exposição à radiação UV do complexo Fe(OH)²⁺ e a adição de H₂O₂ nas amostras de CA5, a partir do mecanismo de foto-Fenton, elevando a disponibilidade de radicais hidroxila (•OH) e, conseqüentemente, aumentando o de degradação dos contaminantes. A utilização do sistema foto-Fenton heterogêneo reduz a liberação de ferro na água, acelera o processo de produção de radicais reativos e facilita a reutilização dos catalisadores, uma vez que se encontra em fase diferente do reagente (SILVA; BALTRUSAITIS, 2021).

Comparando a performance do CA e do CA5, sem a presença do H₂O₂, nota-se que o primeiro obteve desempenho ligeiramente superior ao nanocompósito, isso pode ser explicado devido a uma possível obstrução dos poros do carvão ativado pela ferrita de manganês e o grafeno, porém, ainda assim, a utilização do nanocompósito apresenta vantagens quando comparado com o carvão ativado puro. Como o material fotocatalisador heteroestruturado é magnético, existe a possibilidade de sua recuperação via campo magnético o que viabiliza sua reutilização em novos ciclos. O carvão ativado, especificamente, é considerado um

revolucionário catalisador e/ou suporte de catalisador devido sua fase amorfa que possibilita a modificação da estrutura interna de poros reativa e com características químicas mutáveis (NAJI; TYE, 2021). Ahmad et al., (2020), avaliou a atividade catalítica do carvão ativado sintetizado, obtendo aproximadamente 85% de remoção do corante azul de metileno.

Além disso, observa-se que ao inserir a irradiação UV, houve uma melhora no desempenho do fotocatalisador heteroestruturado, confirmando a foto-atividade do material sintetizado. Entretanto, o percentual atingido não é tão significativo quanto aos observados na literatura, esse comportamento pode ser atribuído a ferrita de manganês, que apresenta uma melhor resposta quando submetida a irradiação visível. (FERREIRA et al, 2022).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Pode-se concluir que a utilização dos catalisadores apresentou um desempenho satisfatório na descoloração do azul de metileno, visto que a massa utilizada é consideravelmente baixa. Entretanto, apesar da radiação UV estabelecer um sistema controlado com intensidade de luz padronizada, sabe-se que o fotocatalisador heteroestruturado sintetizado apresenta uma melhor resposta a luz visível, devido a presença do semicondutor ferrita de manganês, sendo assim, recomenda-se submeter o material a testes com irradiação visível. A aplicação desse metal também possibilita a sua recuperação via campo magnético e reutilização em posteriores ciclos, sendo considerado um sistema sustentável e econômico, podendo ser aplicado no tratamento integrado e complementar de efluentes indústrias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMAD, A. et al. A novel study on synthesis of egg shell based activated carbon for degradation of methylene blue via photocatalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 12, p. 8717–8722, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.10.002>
2. AOUDJ, S.; DROUCHE, N.; KHELIFA, A. Emerging contaminants remediation by heterogeneous photocatalysis. : Elsevier Inc., 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814673-6.00009-7>
3. DE OLIVEIRA, F. M. et al. Evaluation of the adsorption process using low cost agroindustry residue for the removal of methylene blue dye. *Orbital*, v. 12, n. 2, p. 76–86, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.17807/orbital.v12i2.1422>
4. FATIMAH, I.; ZUNITA PRATIWI, E.; PRIO WICAKSONO, W. Synthesis of magnetic nanoparticles using *Parkia speciosa* Hassk pod extract and photocatalytic activity for Bromophenol blue degradation. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, v. 46, n. 1, p. 35–40, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.01.001>
5. FERREIRA, M. E. C. et al. Synergistic Mechanism of Photocatalysis and Photo-Fenton by Manganese Ferrite and Graphene Nanocomposite Supported on Wood Ash with Real Sunlight Irradiation. *Catalysts*, v. 12, n. 7, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal12070745>
6. HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R.; E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 208, n. 1937, p. 1937, 1957. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
7. KARIMI, H.; RAJABI, H. R.; KAVOSHI, L. Application of decorated magnetic nanophotocatalysts for efficient photodegradation of organic dye: A comparison study on photocatalytic activity of magnetic zinc sulfide and graphene quantum dots. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 397, n. December 2019, p. 112534, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112534>
8. KIM, J. R.; KAN, E. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of methylene blue using CdS-carbon nanotube/TiO₂ under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 644–652, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.032>
9. LUCIANO, A. J. R. et al. Manganese ferrite dispersed over graphene sand composite for methylene blue photocatalytic degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 5, p. 104191, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104191>
10. NAJI, S. Z.; TYE, C. T. A Review of The Synthesis of Activated Carbon For Biodiesel Production: Precursor, Preparation, and Modification. *Energy Conversion and Management: X*, p. 100152, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100152>
11. SILVA, M.; BALTRUSAITIS, J. Destruction of emerging organophosphate contaminants in wastewater using the heterogeneous iron-based photo-Fenton-like process. *Journal of Hazardous Materials Letters*, v. 2, n. November 2020, p. 100012, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2020.100012>

12. TITCHOU, F. E. et al. Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 169, n. September, p. 108631, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108631>
13. UEDA YAMAGUCHI, N.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic MnFe₂O₄-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 295, p. 391–402, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.051>
14. WANG, G. et al. Development of manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites for magnetorheological fluid with enhanced sedimentation stability. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 48, n. 2016, p. 142–150, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.032>
15. WANG, J.; WANG, S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 401, p. 126158, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>