

## I-954 - FOTOCATALISADOR DE FERRITA DE MANGANÊS, GRAFENO E CARVÃO DE OSSO BOVINO PARA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

**Maria Eliana Camargo Ferreira** <sup>(1)</sup>

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** <sup>(2)</sup>

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

**Rosângela Bergamasco** <sup>(3)</sup>

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

**Natália Ueda Yamaguchi** <sup>(4)</sup>

Engenheira Química. Docente no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas, Universidade Cesumar, UNICESUMAR, Maringá-PR.

**Endereço** <sup>(1)</sup>: Avenida São Paulo, 3169, Vila Bosque – Maringá – PR – CEP: 87005040 – Brasil – Tel: (44) 99907-7175 – e-mail: camargo\_ferreira@hotmail.com

### RESUMO

Com o aumento das atividades antrópicas, a preocupação social com a qualidade da água também emergiu, sendo assim, a aplicação de métodos que busquem promover a manutenção da qualidade da água é de extrema importância. A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) que vem apresentando promissores resultados em tratamento de água, nessa metodologia explora-se a interação entre catalisadores sólidos com uma fonte de irradiação para formação de radicais reativos *in loco*, capazes de degradar moléculas orgânicas poluentes. Na presente pesquisa, foi sintetizado um fotocatalisador de ferrita de manganês e grafeno, suportado em carvão ativado de osso bovino. A eficiência desse fotocatalisador foi testada em duas concentrações, sob a irradiação solar para fotodegradação do corante azul de metileno. Utilizando 1,25 g/L de fotocatalisador os resultados obtidos foram superiores, e após 120 min de reação o material atingiu uma eficiência de fotodegradação de 77%, valor considerado satisfatório, mas aquém de resultados observados na literatura. Sendo assim recomenda-se que outras concentrações de fotocatalisador sejam testadas, pois a eficiência de remoção do fotocatalisador pode ter sido limitada pelo excesso de fotocatalisador empregado no sistema, o que dificulta a penetração da irradiação solar e compromete o desempenho do processo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatálise heterogênea, Processos oxidativos avançados, Radicais hidroxilas, Corante.

### INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos vem emergindo com o crescimento populacional, sendo assim, diversos tipos de tratamentos já foram aplicados para remoção desse tipo de composto orgânico, como, adsorção, tratamento por membrana e a fotocatalise, que vem ganhando cada vez mais espaço no tratamento de água (XIE et al., 2022).

A fotocatalise heterogênea é um mecanismo que se enquadra entre os processos oxidativos avançados (POA), e destaca-se principalmente por não causar uma poluição secundária, pelo seu baixo consumo energético e também pela possibilidade da aplicação de luz solar (WEI et al., 2022). Assim como os demais POA's, a formação de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) para a mineralização ou simplificação de poluentes é o principal objetivo, no caso da fotocatalise sua formação ocorre a partir de reações redox induzidas pela interação de uma fonte de irradiação (UV/Visível) com a superfície do material catalisador (IKE; LEE; HUR, 2019).

Associada ao crescimento da aplicação dessa técnica, a busca por materiais fotocatalíticos eficientes também é um desafio. A ferrita de manganês ( $MnFe_2O_4$ ) conta com algumas propriedades vantajosas para aplicação na fotocatalise, como por exemplo, estreita band gap, estabilidade química e térmica, boa resposta a luz visível e também é considerada um bom material adsorvente (HAZARIKA; CHINNAMUTHU; BORAH, 2018; OKLA et al., 2022). Porém, devido ao seu tamanho reduzido, esse nanocompósito enfrenta algumas limitações, como por exemplo sua aglomeração excessiva, o que reduz a disponibilidade de sítios ativos e dificulta o processo fotocatalítico (ZHAO et al., 2022).

Buscando otimizar a atividade fotocatalítica da ferrita, autores vem desenvolvendo fotocatalisadores heteroestruturados. A associação da  $MnFe_2O_4$  com materiais derivados do grafeno, por exemplo, pode ser vantajosa pois dificulta essa aglomeração excessiva e também amplia a área superficial do material. Além disso, esse material pode agir como um dissipador de elétrons, fatores que tendem a melhorar a atividade fotocatalítica da ferrita de manganês (FERREIRA et al., 2022).

A utilização de materiais adsorventes como suporte para esses fotocatalisadores heteroestruturados também vem sendo amplamente investigada, o carvão ativado de osso bovino, por exemplo, além de ser um excelente adsorvente devido a sua superfície porosa e irregular, também tem em sua composição compostos como a hidroxiapatita, que contribui para a adsorção de íons de mercúrio e de corantes (ALGETHAMI et al., 2022).

## OBJETIVO

O objetivo dessa pesquisa foi avaliar a atividade fotocatalítica do material heteroestruturado de  $MnFe_2O_4$ , grafeno (G) e carvão ativado de osso bovino (CAP), denominado CAP8, para remoção do corante azul de metileno (AM), em uma concentração previamente conhecida. Além disso, a pesquisa também investigou qual a melhor massa de fotocatalisador a ser aplicada no sistema em estudo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### PRIMEIRA ETAPA: SÍNTESE

A sintetização do nanocompósito heteroestruturado foi realizada a partir do método solvotérmico, baseada em metodologias previamente aplicadas (FERREIRA et al., 2022; LUCIANO et al., 2020). Inicialmente adotou-se o método de Hummers modificado para obtenção do óxido de grafeno a partir do grafite (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; UEDA YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI, 2016). Então, 0,1 g desse óxido de grafeno, foi misturado em 30 mL de etileno glicol e submetido a ultrassonicação até sua completa diluição, por aproximadamente 3 horas. Em seguida, adicionou-se a mistura cloreto de manganês ( $MnCl_2$ ), cloreto de ferro ( $FeCl_3$ ) e acetado de sódio, ainda em ultrassonicação. Por fim, já com a mistura sob agitação magnética, foram adicionados 10g de carvão de osso bovino, e após sua homogeneização a mistura foi disposta em uma autoclave e levado a estufa por 12 horas a 200 °C. Após esse período, o material resultante foi lavado com água destilada, etanol e seco a 60 °C por 12 horas, resultando no fotocatalisador heteroestruturado CAP8.

### SEGUNDA ETAPA: FOTOCATÁLISE

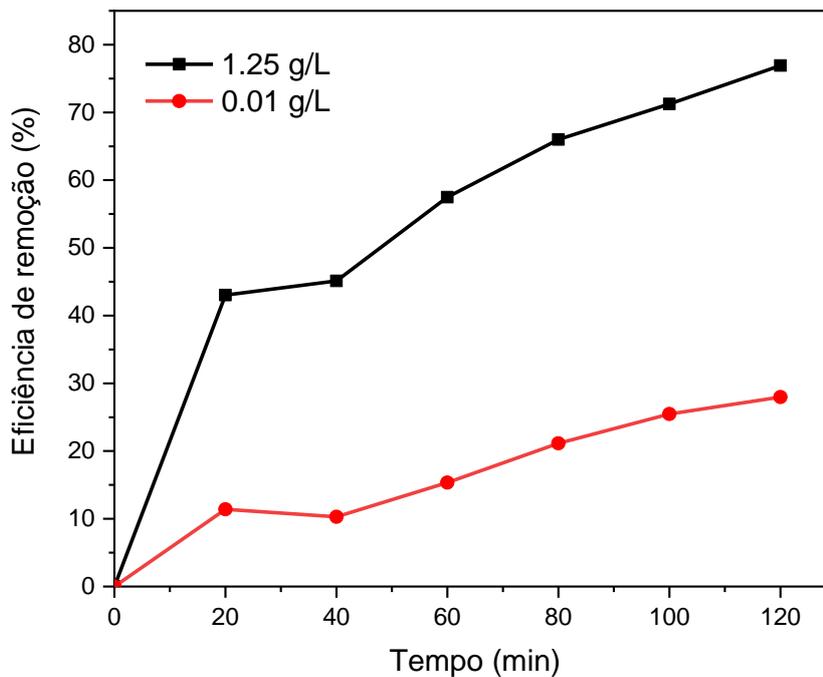
A eficiência desse material foi testada aplicando uma massa conhecida em 200 mL de uma solução de azul de metileno artificialmente contaminada a 10 mg L<sup>-1</sup>. Em triplicada e em constante agitação, inicialmente a mistura foi mantida 40 min no escuro, buscando atingir o equilíbrio de adsorção, em seguida os béquer foram acomodados sob a luz solar por mais 80 min, totalizando 120 min de reação. A cada 20 min uma alíquota da solução foi recolhida e então sua absorbância foi aferida a partir de um espectrofotômetro UV-Vis ajustado para o comprimento de onda de 664 nm, e a partir da Eq. 1 foi possível obter a eficiência de remoção do contaminante.

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

Onde  $C_0$  é a concentração inicial de AM e  $C_t$  é a concentração instantânea de AM após a fotocatalise.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

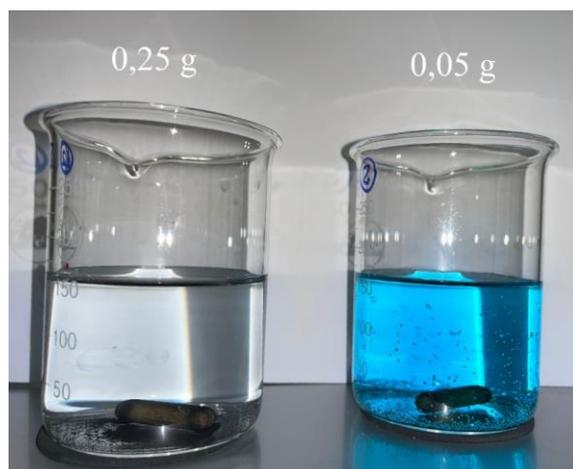
A Figura 1 demonstra os resultados obtidos durante os 120 min de reação, onde foram aplicadas duas massas diferentes de CAP8 para avaliar a eficiência desse nanocompósito, sendo elas de 1,25 g/L e 0,01 g/L. Assim como esperado, a massa maior obteve um resultado superior a menor massa testada.



**Figura 1 - Eficiência de remoção dos materiais fotocatalisadores**

Observando os primeiros 40 min, onde a mistura é mantida no escuro, o sistema com maior massa aplicada já demonstra uma superioridade em relação ao outro sistema. Com 1,25 g/L de CAP8, em 40 min a adsorção já atingiu um percentual de 45%, valor muito superior aos 10% de remoção atingido ao utilizar-se apenas 0,01 g/L de CAP8. Essa superioridade pode ser atribuída a abundância de locais ativos para adsorção das moléculas do poluente, devido a maior disponibilidade de fotocatalisador (LUM et al., 2019).

Ainda, constata-se que após serem expostas a luz solar, as amostras apresentaram crescente descoloração, sendo que nos primeiros minutos, ocorreu apenas o processo de adsorção, assim como relatado por Ferreira et al., (2022), que utilizou um fotocatalisador magnético de ferrita de manganês, grafeno e cinzas de caldeira, onde o equilíbrio de adsorção ocorreu aos 40 min. Na Figura 2, apresenta-se a imagem comparativa ao final do experimento com as duas massas utilizadas.



**Figura 2 – Amostras ao final do experimento com as massas (0,25 g e 0,05 g).**

**Fonte: Autoras (2022).**

A superioridade de remoção ao utilizar-se a maior massa, foi evidente durante todos os 120 min de experimento. O valor de remoção atingido logo no início da reação ao utilizar-se 1,25g/L, não foi atingido nem aos 120 min utilizando a massa de 0,01g/L. A discrepância entre as massas foi estendida aos resultados, e indiscutivelmente a maior massa demonstrou-se mais eficiente do que a menor, como esperado.

Porém, ao comparar os 77% de remoção do corante AM (120 min; 1,25g/L de CAP8; Luz visível), com outros resultados na literatura, observa-se que essa remoção não foi tão eficaz. Luciano et al., (2020), por exemplo, obtiveram uma remoção de 100% do corante MB, ao associarem a ferrita e o óxido de grafeno a areia a uma concentração de 1,25 g/L, porém os autores utilizaram o oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que eleva a capacidade de degradação do material, já que o mesmo tende a aumentar a geração de radicais hidroxila no processo. Já Mandal et al., (2020) atingiram a remoção de 97%, utilizando a MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> associada apenas ao óxido de grafeno reduzido, na concentração de 0,30 g/L.

Sendo assim, a utilização de uma concentração elevada de CAP8 pode ter excedido o limite de saturação, favorecido a aglomeração das nanopartículas de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, e limitado a disponibilidade de sítios ativos. Além disso, o excesso de material também pode interferir na turbidez da solução e dificultar penetração de luz, o que compromete a adsorção dos fótons pelo fotocatalisador e conseqüentemente dificulta a indução do processo fotocatalítico (FERREIRA et al., 2022; IURASCU et al., 2009; YANG et al., 2015).

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a utilização de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> associado ao G e a CAP (CAP8) é eficiente para remoção do corante azul de metileno. O melhor valor de eficiência de remoção foi de 77%, sob as condições reacionárias de 1,25g/L de CAP8, 120 min de reação, 10 mg L<sup>-1</sup> de AM e sob luz solar. Apesar do resultado ser superior ao atingido pela outra concentração de CAP8 investigada, foi possível concluir que a eficiência de remoção do fotocatalisador pode ter sido limitada pelo excesso de fotocatalisador, portanto recomenda-se a variação de outras condições reacionárias em pesquisas futuras, como por exemplo a realização de testes com massas intermediárias as testadas nesta pesquisa, além de outras concentrações do corante orgânico utilizado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALGETHAMI, J. S. et al. Manganese Ferrite–Hydroxyapatite Nanocomposite Synthesis: Biogenic Waste Remodeling for Water Decontamination. *Nanomaterials*, v. 12, n. 10, 2022.
2. 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.
3. HAZARIKA, M.; CHINNAMUTHU, P.; BORAH, J. P. MWCNT decorated MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an efficient photo-catalyst for phenol degradation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 14, p. 12231–12240, 2018.
4. HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339, mar. 1958.

5. IKE, I. A.; LEE, Y.; HUR, J. Impacts of advanced oxidation processes on disinfection byproducts from dissolved organic matter upon post-chlor(am)ination: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, v. 375, p. 121929, 2019.
6. IURASCU, B. et al. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water research*, v. 43, n. 5, p. 1313–1322, mar. 2009.
7. LUCIANO, A. J. R. et al. Manganese ferrite dispersed over graphene sand composite for methylene blue photocatalytic degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 104191, 2020.
8. LUM, P. T. et al. A novel preparation of visible light driven Durio zibethinus shell ash supported CuO nanocomposite for the photocatalytic degradation of acid dye. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 1, p. 168–179, 2019.
9. MANDAL, B. et al. MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> decorated reduced graphene oxide heterostructures: Nanophotocatalyst for methylene blue dye degradation. *Vacuum*, v. 173, p. 109150, 2020.
10. OKLA, M. K. et al. Fabrication of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spheres modified CeO<sub>2</sub> nano-flakes for sustainable photodegradation of MB dye and antimicrobial activity: A brief computational investigation on reactive sites and degradation pathway. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 641, p. 128566, 2022.
11. SHIRVANIMOGHADDAM, K. et al. Death by waste: Fashion and textile circular economy case. *Science of The Total Environment*, v. 718, p. 137317, 20 maio 2020.
12. UEDA YAMAGUCHI, N.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Graphene Hybrid Composite for Efficient Removal of Glyphosate from Water. *Chemical Engineering Journal*, v. 295, mar. 2016.
13. WEI, X. et al. Synergistic effect of flower-like MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> on photo-Fenton oxidation remediation of tetracycline polluted water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 608, p. 942–953, 2022.
14. XIE, D. et al. Efficient RhB degradation using MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites under visible light irradiation. *Optical Materials*, v. 124, p. 111965, 1 fev. 2022.
15. YANG, D. et al. Photocatalyst Interface Engineering: Spatially Confined Growth of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> within Graphene Networks as Excellent Visible-Light-Driven Photocatalysts. *Advanced Functional Materials*, v. 25, n. 45, p. 7080–7087, 2015.
16. ZHAO, Y. et al. Heterostructure coal-bearing strata kaolinite/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite for activation of peroxydisulfate to efficiently degrade chlortetracycline hydrochloride. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 643, p. 128789, 2022.