

SINTESE DE COBALTITA DE FERRO PARA USO NA DECOMPOSIÇÃO DE CONTAMINANTE ORGÂNICO EM SISTEMA FOTO-FENTON SOLAR¹

SYNTHESIS OF IRON COBALTITE FOR USE IN THE DECOMPOSITION OF ORGANIC CONTAMINANT IN SOLAR PHOTO-FENTON SYSTEM

Letícia Camargo Munhoz², Maria Amélia Zazycki³,
William Leonardo da Silva⁴ e Jivago Schumacher de Oliveira⁵

RESUMO

Os problemas ambientais das indústrias estão principalmente relacionados com a produção de elevadas vazões de águas residuais carregadas de compostos orgânicos recalcitrantes, não biodegradáveis. O aprofundamento no conhecimento de novas tecnologias, como o foto-Fenton heterogêneo, e a busca por novos materiais catalíticos são necessárias para se alcançar métodos de tratamento mais eficientes. Nesse sentido, esta pesquisa teve como objetivo principal produzir o espinélio cobaltita de ferro (FeCo_2O_4) magnética para uso em reações heterogêneas de foto-Fenton sob irradiação visível e solar, visando a decomposição de contaminante orgânico recalcitrante em solução aquosa. A Cobaltita de ferro 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 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursores. O material formado foi caracterizado por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para os ensaios catalíticos foi utilizado o corante azo Amaranto. As reações foto-Fenton foram irradiadas sob luz artificial visível e solar. Os resultados de DRX e FTIR se apresentaram em concordância, confirmando a formação da fase única do cristal FeCo_2O_4 com estrutura espinélica. A FeCo_2O_4 magnética desempenhou elevada eficiência na decomposição do corante azo Amaranto atingindo 100% de descoloração em 30 minutos de reação sob irradiação solar, possibilitando uma inovação na área de síntese de materiais para aplicação ambiental.

Palavras-chave: catalisador magnético, azo Amaranto, lâmpada fluorescente, lâmpada led.

ABSTRACT

The environmental problems of industries are mainly related to the production of high flows of wastewater laden with recalcitrant, non-biodegradable organic compounds. Deepening the knowledge of new technologies, such as heterogeneous photo-Fenton, and the search for new catalytic materials are necessary to achieve more efficient treatment methods. In that regard, the main objective of this research was to produce magnetic spinel iron cobaltite (FeCo_2O_4) for use in heterogeneous photo-Fenton reactions under visible and solar irradiation, aiming at the decomposition of recalcitrant organic contaminants in aqueous solution. Iron cobaltite was synthesized from a solvothermal route, using cobalt chloride ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) as precursors. The material formed was characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform

1 Trabalho de Iniciação Científica.

2 Bolsista Iniciação Científica - Universidade Franciscana (UFN). E-mail: camargo.leticia@ufn.edu.br

3 Professora do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária - Universidade Franciscana (UFN). E-mail: zazycki@ufn.edu.br

4 Professor do Curso de Engenharia Química e do Programa de Pós Graduação em Nanociências - Universidade Franciscana (UFN). E-mail: w.silva@ufn.edu.br

5 Professor do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária e do Programa de Pós Graduação em Nanociências - Universidade Franciscana (UFN). E-mail: jivago@ufn.edu.br

infrared spectroscopy (FTIR). For the catalytic tests, the azo dye Amaranth was used. Photo-Fenton reactions were irradiated under artificial visible light and sunlight. The XRD and FTIR results were in agreement, confirming the formation of the single phase of the $FeCo_2O_4$ crystal with spinel structure. The magnetic $FeCo_2O_4$ showed high efficiency in the decomposition of the azo dye Amaranth, reaching 100% discoloration in 30 minutes of reaction under solar irradiation, enabling an innovation in the area of synthesis of materials for environmental application.

Keywords: *magnetic catalyst, azo Amaranth, fluorescent lamp, led lamp.*

INTRODUÇÃO

O aumento da atividade industrial nos últimos tempos, associado à crescente escassez de recursos naturais, vem aumentando significativamente a consciência ambiental e a busca do desenvolvimento sustentável. Surge assim, a necessidade de ações que reduzam o impacto negativo da atividade antropogênica sobre a natureza. Grande parte do problema ambiental advém de processos industriais agressivos ao meio ambiente, em que há uma elevada geração de efluentes líquidos e emissões gasosas, além de resíduos sólidos, que promovem grande impacto à natureza. A utilização de novas tecnologias afim de amenizar estes impactos será imprescindível para se atingir os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas (ONU).

Os processos industriais da produção de fármacos, pesticidas, tintas, têxteis, destilarias, fermentação para produção de etanol, aminoácidos e leveduras são exemplos de processos que produzem alta vazão de efluentes líquidos contendo elevada carga de contaminantes orgânicos, cor acentuada e diversos produtos tóxicos tanto ao homem quanto ao meio ambiente. O tratamento desses efluentes pelos processos tradicionais de lodos ativados ou qualquer combinação de processos biológicos, físicos e químicos, não são suficientes ou adequados para atingir os padrões exigidos com resultados satisfatórios.

Nesse sentido, é imprescindível a busca e o aprimoramento de métodos de tratamento mais eficientes. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido amplamente testados e aplicados na degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas geradas pelos setores industriais (OLIVEIRA *et al.*, 2018). Os Processos Oxidativos Avançados baseiam-se na geração *in situ* e poderosos agentes oxidantes, como os radicais hidroxila ($\bullet OH$). Estes processos normalmente ocorrem em condições ambiente, tanto de temperatura quanto de pressão e podem promover a oxidação completa de poluentes orgânicos com a formação de moléculas de CO_2 , H_2O e alguns sais inorgânicos ao final do processo (DA SILVA *et al.*, 2013; BOKARE e CHOI, 2014; BOCZKAJ e FERNANDES, 2017).

Entre os POAs, o processo de foto-Fenton vem sendo vastamente estudado em sistemas de reações heterogêneas, por apresentarem melhores condições e operação e superar deficiências apresentadas nos sistemas homogêneos. Este sistema recebe grande atenção por seu alto rendimento de radical hidroxila gerado pela combinação de peróxidos (principalmente o peróxido de hidrogênio), íons ferrosos e irradiação em meio ácido (ZHOU *et al.*, 2014; MAEZONO *et al.*, 2011; OLIVEIRA

et al., 2019). Possui etapas e reagentes de natureza segura e ambientalmente amigável, princípios de funcionamento relativamente simples e tempo curto de reação, sendo o mais usado em aplicações ambientais (VELÁSQUEZ *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2016).

Com isso, existe uma intensa busca por novos catalisadores, com melhores propriedades catalíticas para as aplicações em reações de decomposição de contaminantes orgânicos em sistemas foto-Fenton heterogêneo. Trabalhos com aplicação do espinélio cobaltita de ferro (FeCo_2O_4) magnética em processos fotocatalíticos de foto-Fenton solar visando à melhoria da degradação de contaminantes orgânicos a partir de solução aquosa, ainda não foram relatados na literatura. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo principal produzir o espinélio cobaltita de ferro magnética para uso em reações heterogêneas de foto-Fenton sob irradiação visível e solar, visando a decomposição de contaminante orgânico recalcitrante em solução aquosa.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação do catalisador

A Cobaltita de ferro (FeCo_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 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursores, e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) como solvente. A razão estequiométrica dos sais foi de 1:2 (Fe:Co). Assim, 8 mmol de cloreto de cobalto e 4 mmol de cloreto férrico foram dissolvidos em 120 mL de etilenoglicol sob agitação, seguido da adição de 60 mmol de acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). A solução foi transferida para o interior de recipientes de teflon acoplados a autoclaves de aço inoxidável, e em seguida submetidas a uma temperatura de 473,15K por um período de 10 horas. Após, o material obtido foi lavado e seco a 353,15K.

Caracterização do catalisador

O material formado foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), usando um difratômetro Rigaku Miniflex 300, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, com passo de $0,03^\circ$ (em 2θ) e tempo de aquisição de 0,9 s. E por espectro de FTIR da amostra comprimida em pelete de KBr (10 mg FeCo_2O_4 / 300 mg KBr) registrado por um espectrômetro Shimadzu IR-Prestige- 21.

Ensaio catalítico

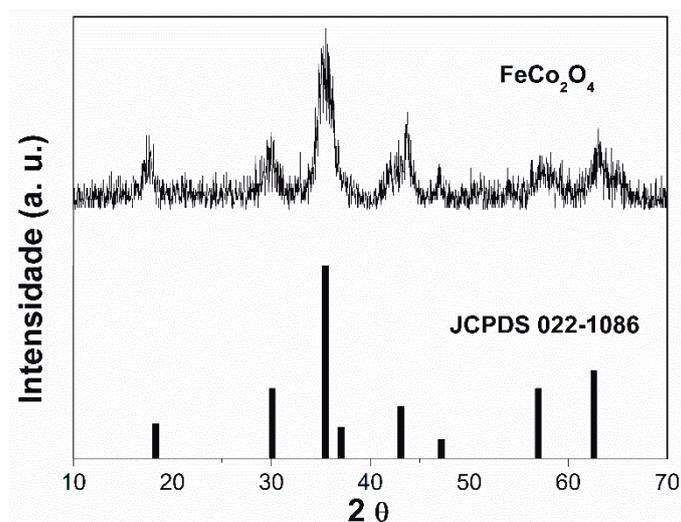
Como modelo poluente, foi utilizado o corante azo Amarantho CAS n. 915-67-3, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$, massa molecular: $604,47 \text{ g mol}^{-1}$). As reações foto-Fenton foram realizadas usando um recipiente de

vidro (250 mL) disposto sobre um agitador magnético, irradiado sob luz artificial visível e solar. Para os ensaios sob luz visível, foram utilizadas uma lâmpada fluorescente comercial (85 W, Empalux, fluxo luminoso 5195 lm) e uma lâmpada de led comercial (50 W que equivale a 74 W da fluorescente, Empalux, fluxo luminoso 4500 lm) localizadas a 10 cm acima da superfície da solução aquosa do corante. Para o experimento sob luz solar, a solução foi exposta ao ar livre no dia 4 de novembro de 2021 (sem nuvens), entre as 14:00 e 15:00 horas na cidade de Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil (29° 41' 3.725" S e 53° 48' 46.732" O). A intensidade de irradiação solar no horário determinado foi de 3236,10 KJ/m² (INMET, 2021). Os experimentos foram realizados empregando uma relação de 0,5 gramas de catalisador por litro de solução de corante. A concentração do corante na solução foi de 50 mg L⁻¹. A solução foi ajustada ao pH = 3 com ácido sulfúrico diluído em água destilada (0,1 mol L⁻¹). Antes de iniciar a reação foto-Fenton, a solução (100 mL) foi mantida em agitação na presença do catalisador até atingir o equilíbrio de adsorção. Então, 8 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foi adicionado à solução, e está exposta a irradiação (visível ou solar), dando início à reação foto-Fenton. As amostras foram retiradas no decorrer da reação com auxílio de uma seringa e centrifugadas para separação do catalisador da solução. A descoloração da solução foi determinada pela leitura da cor em um espectrofotômetro UV-vis (Bel Photonics, SP1105), no comprimento de onda de máxima absorvância, 525 nm. A cinética de descoloração da solução foi expressa pela razão C/C_0 ($= A/A_0$) em função do tempo, onde: A_0 e A são as absorvâncias da solução de corante inicial e no tempo de reação t , respectivamente. Os ensaios foram realizados em triplicata em um erro experimental de no máximo 4% foi observado para a descoloração do corante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

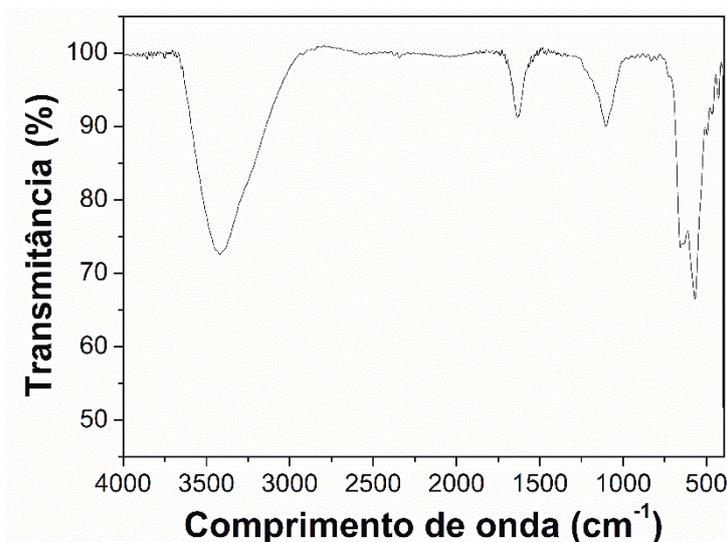
Caracterização do catalisador

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X (DRX) da FeCo₂O₄. Foi possível observar que houve a formação da fase única da cobaltita de ferro, com picos de difração localizados em 2 θ a 18.29°, 30.08°, 35.55°, 43.06°, 47.03°, 56.97° e 63.22°, estando de acordo com o cartão JCPDS número 22-1086 (LIU *et al.*, 2017). Nenhum outro pico foi observado além daqueles característicos do espinélio FeCo₂O₄, indicando alta pureza do material produzido.

Figura 1 - Difratoograma de raios-X (DRX) da FeCo_2O_4 

Fonte: Construção do autor.

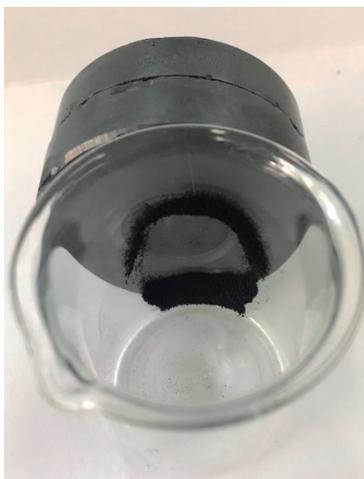
O espectro de FTIR da FeCo_2O_4 está apresentado na Figura 2. A banda larga em cerca de 3423 cm^{-1} foi atribuída ao modo de alongamento do grupo O-H da água livre e absorvida. Bandas em 1180 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} estão associados à presença de umidade absorvida na amostra de FeCo_2O_4 . Uma forte absorção próxima a 575 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração do complexo de grupos de cátions octaédricos ($\text{Co}^{2+} - \text{O}^{2-}$) de partículas de cobaltita de ferro (ZHAO *et al.*, 2022). O resultado de DRX se encontra em concordância com os dados de FTIR, que confirmaram a formação do cristal FeCo_2O_4 com estrutura espinélica.

Figura 2 - Espectro de FTIR da FeCo_2O_4 

Fonte: Construção do autor.

A Figura 3 mostra as partículas da FeCo_2O_4 atraídas por um ímã, devido às suas propriedades magnéticas, as quais podem ser facilmente separadas e recuperadas da solução por um campo magnético para posterior reutilização (SINGH *et al.*, 2021; XIE *et al.*, 2021).

Figura 3 - Imagem fotográfica das partículas magnéticas de FeCo_2O_4



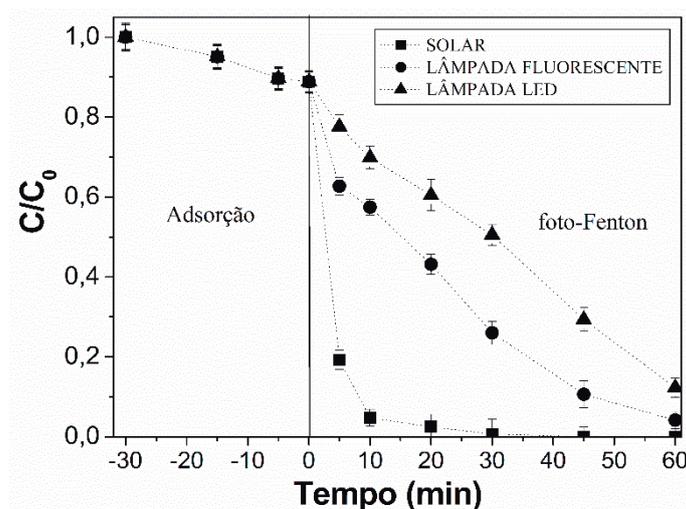
Fonte: Acervo pessoal do autor.

Ensaio catalíticos

A Figura 4 apresenta os resultados da eficiência de descoloração para a solução de 50 mg L^{-1} do corante azo Amaranto, usando a FeCo_2O_4 magnética, na presença de diferentes fontes de irradiação, sendo de luz artificial visível com lâmpada fluorescente ou lâmpada de led e irradiação solar. Cabe ressaltar que ensaios preliminares realizados sob a condição Fenton (presença de catalisador e peróxido de hidrogênio sem fonte de irradiação) apresentaram eficiências desprezíveis de descoloração da solução. Observamos elevada eficiência catalítica para a FeCo_2O_4 magnética, ao compará-la com outros catalisadores em trabalhos reportados na literatura para degradação do corante azo Amaranto (OLIVEIRA *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2016; OMRANI *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2021).

A configuração sob influência da irradiação solar apresentou desempenho significativamente superior, quando comparado com as configurações irradiadas por luz artificial, atingindo 100% de descoloração em 30 minutos de reação. A superior atividade catalítica usando luz solar pode estar associada a presença de cerca de 5% de irradiação no comprimento de onda no ultravioleta (INMET, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2019). Entre as configurações com fonte de irradiação artificial a lâmpada fluorescente apresentou eficiência ligeiramente superior (95,88%) em comparação a lâmpada de led (87,71%) em 60 minutos de reação. Essa pequena diferença pode ser atribuída a maior potência (W) e fluxo luminoso (lm) da lâmpada fluorescente em relação a de led.

Figura 4 - Eficiência da descoloração do corante azo Amarantho sob luz visível (fluorescente e led) e irradiação solar.



Fonte: Construção do autor.

As constantes de velocidade de descoloração (k_d) do corante foram obtidas através da inclinação da reta (Figura 5), de acordo com a Eq. (1), que seguiram o modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_d t \tag{1}$$

Onde: k_d é constante de velocidade para a descoloração do corante, determinada a partir da inclinação das respectivas retas.

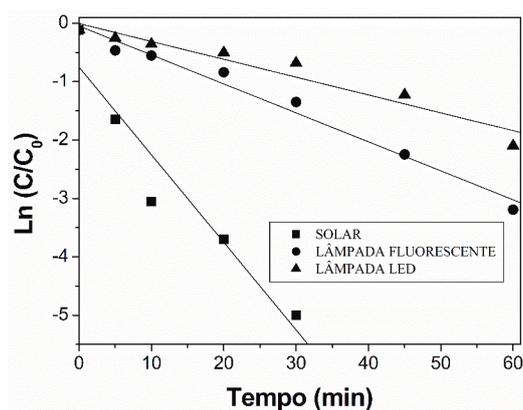
Conforme os resultados das constantes de velocidade de descoloração (k_d) mostrados na Tabela 1, o maior valor foi obtido para a configuração da $FeCo_2O_4$ com irradiação solar, sendo a reação, de 3 a 4 vezes, mais rápida em relação a $FeCo_2O_4$ sobre luz visível fluorescente e de led respectivamente.

Tabela 1 - Constantes de velocidade para a descoloração do corante azo Amarantho sob luz visível (fluorescente e led) e irradiação solar.

Catalisador	Luz visível				Irradiação solar	
	Lâmpada fluorescente		Lâmpada led		k_d (min ⁻¹)	R^2
	k_d (min ⁻¹)	R^2	k_d (min ⁻¹)	R^2		
$FeCo_2O_4$	$49,56 \times 10^{-3}$	0,99	$30,52 \times 10^{-3}$	0,97	$149,90 \times 10^{-3}$	0,96

Fonte: Construção do Autor

Figura 5 - Ln (C/Co) versus tempo de reação para as diferentes configurações de irradiação.



Fonte: Construção do Autor

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante os resultados obtidos, pode-se concluir que a preparação do espinélio de cobaltita de ferro (FeCo_2O_4) magnética, foi realizada com sucesso. O material desempenhou elevada eficiência catalítica na decomposição do contaminante orgânico azo Amarantho pelo sistema foto-Fenton, principalmente na configuração sobre influência da irradiação solar, possibilitando assim, uma inovação na área ambiental no que tange a síntese de materiais para aplicação na remediação de contaminantes orgânicos em solução aquosa.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Franciscana - UFN e a Fundação de Amparo à pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - FAPERGS, pelo apoio para realização da pesquisa.

REFERÊNCIAS

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 275, p. 121-135. 2014.

DA SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO_2 dopados com metais. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 382-386, 2013.

INMET. **Instituto Nacional de meteorologia**. 2021. Disponível em: <https://portal.inmet.gov.br/>

LIU, J.; NAN, Y.; CHANG, X.; LI, X.; FANG Y.; LIU, Y.; TANG, Y.; WANG, X.; LI, R.; MA, J. Hierarchical nitrogen-enriched porous carbon materials derived from Schiff-base networks supported FeCo_2O_4 nanoparticles for efficient water oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 10802-10812, 2017.

MAEZONO, T.; TOKUMURA, M.; SEKINE, M.; KAWASE, Y. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. **Chemosphere**, v. 82, p. 1422-1430, 2011.

OLIVEIRA, J. S.; BRONDANI, M.; MALLMANN, E.; JAHN, S.; FOLETTO, E.; SILVESTRI, S. Preparation of Highly Efficient $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ Composite Photocatalyst for the Degradation of Rhodamine B Dye from Aqueous Solution. **Water air and soil pollution.**, v. 229, p. 1/386-389, 2018.

OLIVEIRA, J. S.; DRUMM, F. C.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTO, E. L.; JAHN, S. L. Preparação do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ para uso como catalisador na reação foto-Fenton. **Cerâmica**, v. 62, p. 281-287, 2016.

OLIVEIRA, J. S.; HALMENSCHLAGER, F. C.; JAHN, S. L., FOLETTO, E. L. Síntese de CoFe_2O_4 sobre os suportes MgAl_2O_4 e ZSM-5 para uso na degradação de poluente orgânico pelo processo foto-Fenton heterogêneo sob irradiação visível e solar. **Materia-Rio** de Janeiro, v. 24, p. 1-10, 2019.

OMRANI, E., AHMADPOUR, A.; HEHERAVI, M.; BASTAMIC, T. R. Novel ZnTi LDH/h-BN nanocomposites for removal of two different organic contaminants: Simultaneous visible light photodegradation of Amaranth and Diazepam. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 1-15, 2022.

SINGH, M.; DUBEY, B. P. ; SAHOO, A.; YADAV, K. L.; SHARMA, Y. Tailoring the transport and magnetic properties of Mn doped spinel FeCo_2O_4 and their impact on energy storage properties: A new strategy to improve storage performance. **Journal of Energy Storage**, v. 44, p. 1-11, 2021.

VELÁSQUEZ, M.; SANTANDER, I.P. ; CONTRERAS, D.R.; YAÑEZ, J.; ZAROR, C.; SALAZAR, R.A.; PEREZ-MOYA, M.; MANSILLA, H.D. Oxidative degradation of sulfathiazole by Fenton and photo-Fenton reactions. **J. Environ. Sci. Health, Part A**, v. 49, p. 661-670, 2014.

WANG, L.; WANG, Y.; LI, X.; HE, H.; WANG, R.; ZHAO, Y.; SONG, H.; WANG, H. 3D/2D Fe₂O₃/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction catalysts for fast, effective and stable photo Fenton degradation of azo dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 1-11, 2021.

ZHAO, L.; YANG, D.; MA, L.; FENG, X.; DING, H. An efficient heterogeneous catalyst of FeCo₂O₄/g-C₃N₄ composite for catalytic peroxydisulfate oxidation of organic pollutants under visible light. **Colloids and Surfaces A**, 2022 no prelo.

ZHOU, T.; WUA, X.; MAOA, J.; ZHANGA, Y.; LIMB, T.; Rapid degradation of sulfonamides in a novel heterogeneous sonophotochemical magnetite-catalyzed Fenton-like (US/UV/Fe₃O₄/oxalate) system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160-161, p. 325-334, 2014.

Xie, J.; Zhena, C.; Liu, L.; Ma, L.; Hou, D.; Pang H.; Zhao, D. Effects of calcination temperature on structure and magnetic properties of pure FeCo₂O₄ powders. **Ceramics International**, v. 47, p. 11993-12001 2021.