

I-359 - SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO PARA REMOÇÃO DE BISFENOL-A POR ADSORÇÃO E REAÇÃO DE FENTON HETEROGÊNEO

Júlio Athanazio Caldara⁽¹⁾

Msc em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Larissa Loureiro Salgueiro Silva⁽¹⁾

Doutoranda em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química na Universidade Federal do Rio de Janeiro, Msc em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Química Industrial.

Fabiana Valéria da Fonseca⁽¹⁾

Professora do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dsc em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos

Cristiano Piaseck Borges⁽²⁾

Professor do Programa de Engenharia Química da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dsc. em Engenharia Química

Endereço⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Escola de Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro - Ilha do Fundão - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21941-909 - Brasil - Tel: +55 (21) 2562-7346 - email: Fabiana@eq.ufrj.br; ⁽²⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia, Programa de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, bloco G, sala 115 - Ilha do Fundão - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21945-970

RESUMO

O uso das nanopartículas de ferro de valência zero (nZVI) surge como uma excelente técnica alternativa para aplicações em Processos Oxidativos Avançados (POA). Vários estudos demonstram a eficiência das nZVI na remoção de diversos tipos de contaminantes em águas residuais. O presente trabalho apresenta um método de obtenção de nanopartículas de ferro de valência zero a partir da redução do sal de ferro (FeCl_2) empregando borohidreto (NaBH_4) de sódio, como agente redutor, e CMC, que atua como agente surfactante. A partir da caracterização das nZVI, as quais apresentaram diâmetro médio de 76 - 418 nm, foi testado a eficiência catalítica das nanopartículas na degradação de compostos orgânicos presentes em águas residuais de indústrias têxteis. A reação de Fenton foi conduzida a partir da variação na concentração de nZVI e do pH, matendo a concentração de peróxido de hidrogênio fixa (0,1 g/L). A melhor condição da reação de Fenton, cuja percentagem de remoção do corante vermelho Drimaren X-6BN foi de 92%, foi obtida com 3 g/L de nZVI e 0,1 g/L de H_2O_2 em pH 3 e 20 minutos de operação. Considerando uma reação de pseudo primeira ordem, o valor da constante de velocidade aparente foi de $7,202 \text{ h}^{-1}$.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de águas residuais, Processos Oxidativos Avançados (POA), nanopartículas, ferro de valência zero (nZVI).

INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, a presença de algumas substâncias nos ambientes aquáticos capazes de causar danos à saúde nos seres humanos e animais, tem gerado uma grande preocupação ambiental a nível mundial. Muitas destas substâncias são identificadas como micropoluentes emergentes e estão presentes nos efluentes industriais e doméstico em concentrações vestigiais, variando de $\mu\text{g/L}$ a ng/L . Fazem parte dessas substâncias os produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, hormônios esteróides, substâncias químicas industriais, pesticidas e muitos outros compostos (SILVA, 2016).

As tecnologias utilizadas nas Estações de Tratamento de Águas Residuárias (ETAR) não são efetivas na remoção desses micropoluentes, pois muitos são resistentes, de difícil separação/degradação e não há monitoramento estabelecido para grande parte desses contaminantes, a níveis de traços (BILA e DEZOTTI, 2003).

Dessa forma, o emprego de tecnologias avançadas, que atinjam altas remoções de diversos micropoluentes, torna-se cada vez mais necessária para se evitar bioacumulações e, conseqüentemente, aumento dos efeitos deletérios em

humanos e animais. Nesse sentido, podem ser citados materiais adsorventes como as nanopartículas de ferro, que, dependendo das condições do meio, também podem agir como redutores ou oxidantes de metais e matéria orgânica, respectivamente.

As nanopartículas de ferro, em especial, podem atuar como agente redutor para sequestro de íons metálicos com potencial de redução superior ao do ferro (PRADEEP, 2009). Além disso, possuem certas características, como alta área superficial e maior razão superfície/volume comparada aos materiais convencionais, sendo conhecidas como excelentes adsorventes (BHATNAGAR e ANASTOPOULOS, 2017). Farmany et al. (2016) afirmaram que nanocristais de óxido de ferro revestidos com sílica apresentam capacidade de adsorção de Bisfenol-A (BPA) de até 186,1 mg/g.

As nanopartículas de ferro podem também ser empregadas como catalisadores em reações de oxidação de compostos orgânicos, ou seja, reações de Fenton heterogêneo. Gui et al. (2012) utilizaram nanopartículas de óxido de ferro com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para remoção do composto organoclorado tricloroetileno (TCE). Os autores atingiram remoções de até 98,3% de TCE em um período de 24 horas e um consumo de 83,7% de H_2O_2 .

Assim, o objetivo geral desse trabalho foi a síntese de nanopartículas de ferro zero (nZVI) e sua avaliação perante a capacidade catalítica para aplicação em processo oxidativo avançado (reação de Fenton Heterogêneo). Como objetivos específicos podem-se destacar: Sintetizar nanopartículas de ferro de valência zero (nZVI) a partir do método de redução com borohidreto de sódio; Avaliar a degradação de corante têxtil pela reação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com as nZVI; Estudar a cinética de degradação de corante têxtil pelo processo nZVI/ H_2O_2 .

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese de nanopartículas de ferro foi baseada na técnica de redução de sais de ferro descrita por Gui et al. (2012). Essa técnica consiste na redução do cloreto ferroso ($FeCl_2$) pelo emprego do agente redutor borohidreto de sódio ($NaBH_4$) e o surfactante carboximetilcelulose (CMC). Todos os reagentes foram obtidos pela Sigma-Aldrich.

O procedimento consistiu em dissolver 0,5 g de CMC em 100 mL de água ultrapura por um período de 30 minutos em sonicador a 15 RMS. Após, adicionou-se 20 mL de solução $FeCl_2$ 0,2 M e foi deixado por mais 30 minutos. Adicionaram-se, então, 50 mL de solução de $NaBH_4$ 0,2 M (2 gotas a cada segundo), com tempo de reação de 2 horas em ultrassom a 15 RMS. Todas as etapas foram conduzidas em atmosfera inerte utilizando N_2 . Após, as nZVI foram filtradas a vácuo em membranas de 0,45 μm e lavadas com acetona durante e após a filtração. As nZVI foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: distribuição de tamanho de partícula (ZetasizerNanoS, Malvern), difração de raios-x (DRX) (MiniFlex II, Rigaku), microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Quanta 200, FEI) e potencial zeta (Zeta Plus, BTC - BrookHaven Instruments Corporation).

Como forma de avaliar a capacidade catalítica das nZVI foram realizados ensaios preliminares de degradação utilizando o composto orgânico corante reativo vermelho Drimaren X-6BN. Esta substância foi escolhida por ser uma molécula orgânica complexa, contendo grupamentos azo ($-N=N-$) e de difícil degradação. Este produto foi fornecido pela Clariant. Os testes com Bisfenol-A ainda estão sendo conduzidos. Para a determinação do corante foi utilizado o espectrofotômetro de absorção molecular (UV-visível) da marca Jenway modelo 6405.

As reações de degradação foram conduzidas em béckers de vidro contendo 50 mL de solução de corante reativo vermelho Drimaren X-6BN (10mg/L), quantidade pré-estabelecida de nZVI (0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 g/L), solução de peróxido de hidrogênio (50 % em massa) e pH 3 e 5. Os volumes de H_2O_2 adicionados foram estimados para se obter a concentração desejada na reação. Amostras de corante foram retiradas em intervalos de tempo pré-definidos para leitura da absorvância da solução e monitoramento da descoloração destas amostras. Um filtro de seringa com membrana de 0,2 μm foi utilizado para remover as nZVI da solução antes da leitura das absorvâncias. Os parâmetros analisados na reação foram: concentração de nZVI, pH; e concentração de H_2O_2 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de distribuição de tamanho de partícula, DRX, MEV e potencial zeta estão apresentadas nas Figuras 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Na Figura 1, verifica-se que a distribuição bimodal, com máximos em torno de 76 e 418 nm, apresenta valor médio dos tamanhos das partículas de 109 nm. Este comportamento indica que a metodologia utilizada produziu nanopartículas, mas houve agregação, representada pelo máximo de 418 nm.

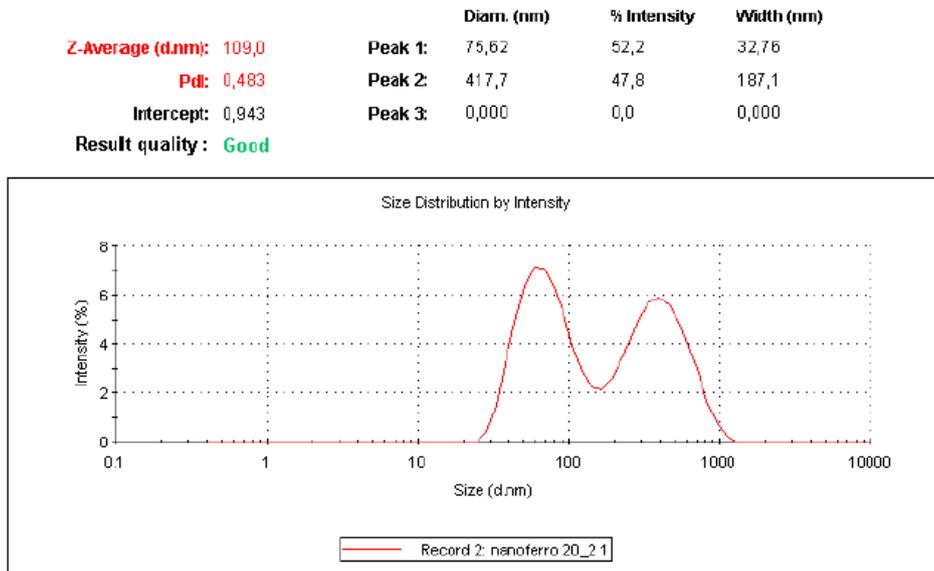


Figura 1: Distribuição de tamanhos das nZVI recém sintetizadas.

A Figura 2 indica a presença de ferro de valência zero (Fe^0) e magnetita (Fe_3O_4). A presença de óxido de ferro na forma de magnetita pode ser explicada por algum contato das nZVI recém sintetizadas com o oxigênio presente no ar. As etapas de preparo da amostra para a análise de DRX são as mais críticas nesse sentido, pois envolvem processos de maceração.

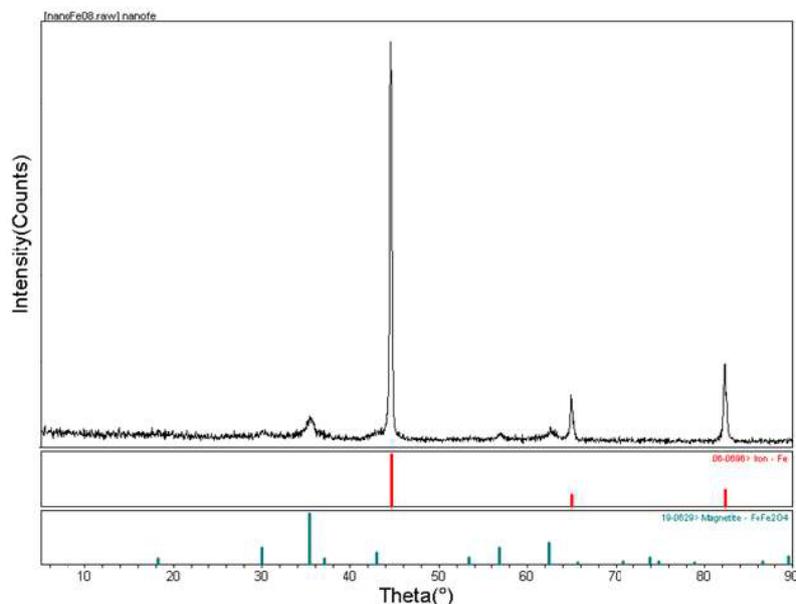


Figura 2: DRX das nZVI sintetizadas por redução de FeCl_2 na presença de CMC como surfactante.

A ampliação para a magnitude de cem mil vezes, Figura 3, tornou mais clara a visualização de algumas nanopartículas, possibilitando observar tamanhos de 56,18 e 63,74 nm. Este resultado confirma a obtenção de nanopartículas com a metodologia selecionada.

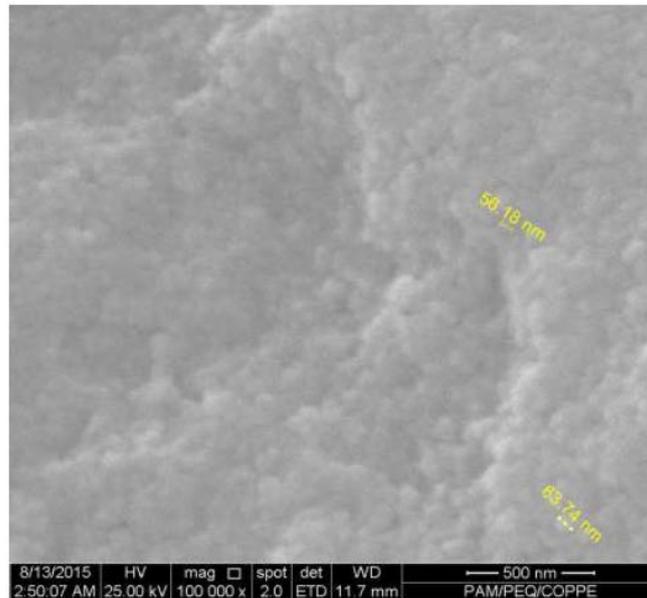


Figura 3: Imagem de MEV das nZVI sintetizadas (aumento de 100 mil vezes).

Para observar a presença de cargas iônicas na superfície das nanopartículas, procedeu-se a análise do potencial zeta (Figura 4). De acordo com este resultado, pode-se concluir que a partir de pH 3 a superfície do material nZVI-CMC está carregada negativamente. Este resultado deve estar associado à presença de CMC, material utilizado como agente tensoativo, que apresenta pKa em torno de 4,0. Acima deste valor o grupo carbonila (-COO-) está majoritariamente dissociado.

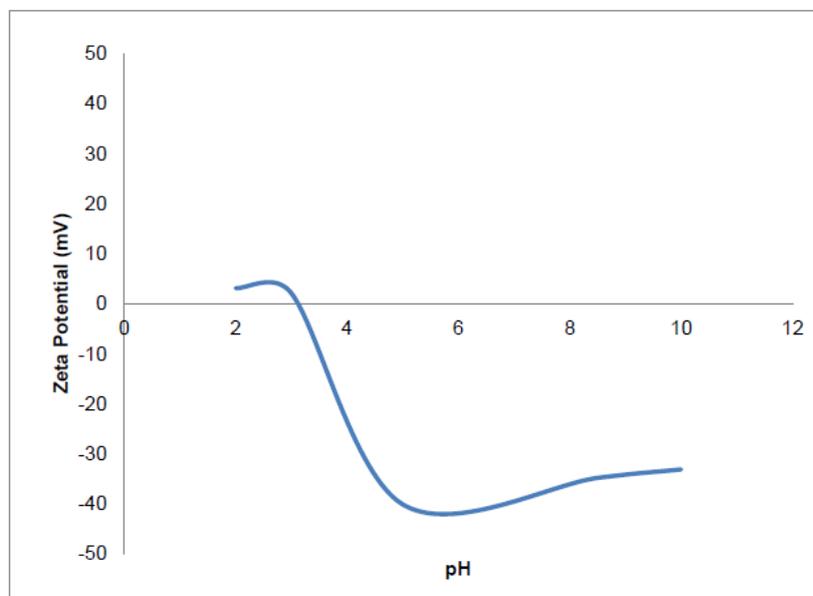


Figura 4: Potencial zeta das nZVI em suspensão aquosa.

A Figura 5 apresenta a variação da absorvância relativa ao corante utilizado em função do tempo de reação, para as diferentes concentrações de nZVI. Como pode ser observado na Figura 5, não ocorre redução da coloração da amostra em 240 minutos de contato com o meio contendo apenas H_2O_2 . A decomposição do corante somente ocorre na presença das nZVI demonstrando sua efetividade na reação de Fenton. Observa-se também que o aumento da concentração de nZVI na solução de corante favorece a redução da coloração da amostra. Quando a concentração de nZVI é baixa (0,1 e 0,5 g/L), o decaimento da absorvância é lenta, indicando pouca eficiência na degradação do corante reativo vermelho Drimaren X-6BN. Entretanto, com concentração de 1 e 3 g/L de nZVI, após 240 minutos de contato, a eficiência de descoloração alcançada foi de 28% e 45%, respectivamente. Concentrações de nZVI superiores a este valor não aumentaram a descoloração da amostra no intervalo de tempo estudado.

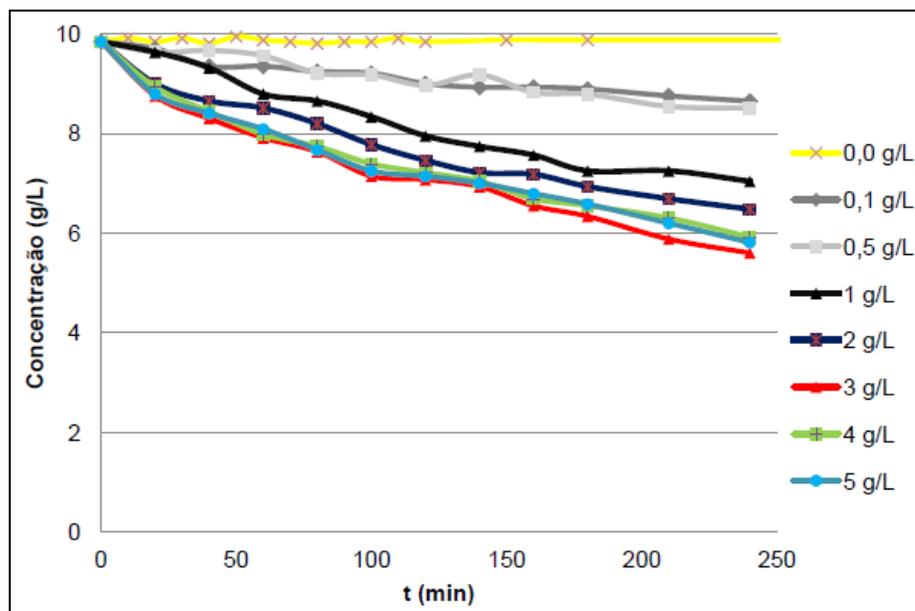


Figura 5: Degradação do corante vermelho Drimaren X-6BN em diferentes concentrações de nZVI $[H_2O_2] = 0,1$ g/L e pH 5.

Considerando a reação como pseudo-primeira ordem, as constantes de velocidade aparente de reação obtidas nestes testes apresentam uma proximidade das constantes de velocidade aparente de reação de degradação com concentrações de nZVI acima de 3 g/L. Diante disso, nos próximos ensaios a concentração de nZVI foi mantida em 3 g/L.

A Figura 6 mostra os resultados obtidos utilizando 3 g/L de nZVI, com e sem a presença de H_2O_2 em diferentes pHs. Em pH 3 as amostras foram analisadas em intervalos de tempo de 5 minutos. Já para pH 5, o intervalo foi de 24 horas. Os resultados apresentados na Figura 6 mostram que as nZVI, em pH 5, mesmo sem a presença de H_2O_2 , possibilitam a remoção de cor de soluções contendo o corante reativo vermelho Drimaren X-6BN. Entretanto, nesta condição, observa-se uma lenta redução do corante nas primeiras 50 horas de reação. A adição de peróxido de hidrogênio aumenta significativamente a velocidade inicial de descoloração da amostra, indicando a geração efetiva dos radicais hidroxila. Em pH 3, verifica-se elevada velocidade na reação de degradação quando comparada à reação que ocorre em pH 5, ambas na presença de 0,1 g/L de H_2O_2 .

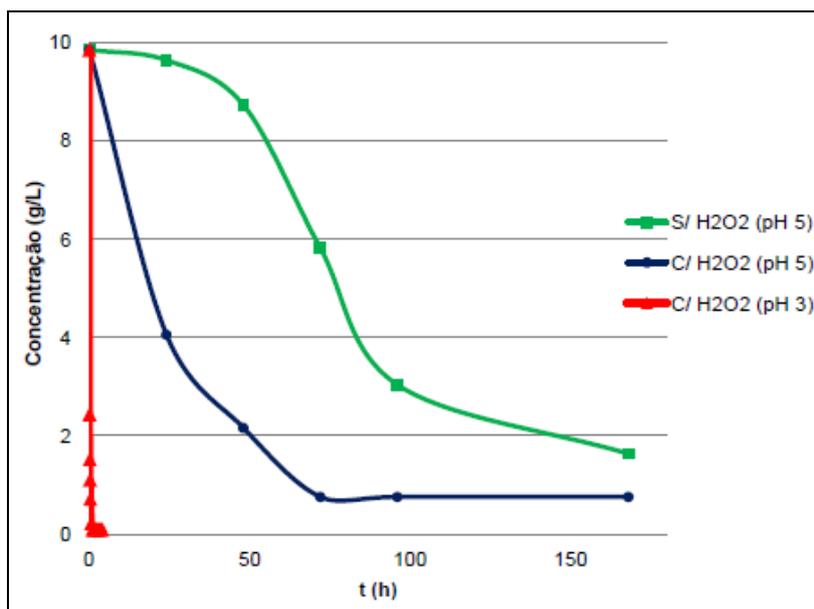


Figura 6: Degradação do corante vermelho Drimarem X-6BN com 3g/L de nZVI [H₂O₂] = 0,1 g/L e pH 3 e 5.

Em pH 5, a reação das nZVI com o corante sem a presença de H₂O₂ apresentou comportamento dez vezes mais lento ($k = 0,011 \text{ h}^{-1}$) que a reação das nZVI com o corante na presença de 0,1 g/L de H₂O₂ ($k = 0,128 \text{ h}^{-1}$). Já em pH 3 a constante cinética apresentou um valor bastante elevado de $7,202 \text{ h}^{-1}$.

A reação de Fenton com 3g/L de nZVI, pH 5 e sem peróxido atingiu 85% de redução de cor em 168 horas, enquanto que a reação, nas mesmas condições, porém, com o peróxido alcançou 80% e 92% de degradação do corante em 48 e 72 horas, respectivamente.

CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos no presente estudo, pôde-se concluir que a síntese de nanopartículas de ferro de valência zero (nZVI) pelo método da redução com borohidreto de potássio, utilizando CMC como surfactante, foi eficiente para a obtenção de nanopartículas ativas para a reação de Fenton Heterogêneo.

As nZVI produzidas demonstraram grande potencial para degradação de compostos orgânicos presentes em águas. Comparando os testes na ausência ou presença de peróxido de hidrogênio, maiores remoções do corante reativo vermelho de Drimarem X-6BN foram alcançadas na presença do peróxido. Já com relação à influência do pH, foram obtidas eficiências de degradação maiores quando em pH mais baixo (pH 3) em apenas 20 minutos de contato com as nanopartículas de ferro de valência zero, apresentando constantes de velocidade aparente maiores que as constantes de velocidade das reações em pH 5. As reações na ausência de peróxido de hidrogênio, em pH 5, apesar de serem mais lentas, promoveram a remoção de cor de 85% em 168 horas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BHATNAGAR, A., ANASTOPOULOS, I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. *Chemosphere*, v.168, p. 885-902, out. 2017.
2. BILA, D., DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. *Química Nova*, v.26, n.4, p. 523-530, fev. 2003.
3. CALDARA, J.A. Síntese de Nanopartículas de Ferro Zero para Comparação de Compostos Orgânicos por Processos Oxidativos Avançados. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação de Mestrado-Escola de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.
4. FARMANY, A., SHIRMOHAMMADI, M.M., KAZEMI, S., HATAMI, M., MORTAZAVI, S.S. Aminopropyl functionalization of superparamagnetic iron oxide/SiO₂ nanocrystals for adsorption of bisphenol A from water. *Desalination and Water Treatment*, p. 1-8, mai. 2016.

5. GUI, M., SMULEAC, V., ORMSBEE, L.E., SEDLAK, D.L., BHATTACHARYYA, D. Iron oxide nanoparticle synthesis in aqueous and membrane systems for oxidative degradation of trichloroethylene from water. *Journal Nanoparticle Research*, v.861, n.14, p. 2-16, abr. 2012.
6. PRADEEP, A.T. Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. *Thin Solid Films*, v.517, p. 6441-6478, abr. 2009.
7. SILVA, L.L.S. Utilização de UV/H₂O₂ e Osmose Inversa para Remoção de Estrogênios Presentes em Esgoto Sanitário Biotratado. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação de Mestrado-Escola de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.