

## Filmes de Alginato-Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> para a descoloração do alaranjado de metila pela reação de Fenton e tipo-Fenton

Rafael Fonseca Neves Quadrado<sup>1</sup>; André Ricardo Fajardo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>UFPel – rafaelnq33@gmail.com

<sup>2</sup>UFPel – drefajardo@hotmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Corantes e pigmentos azoicos, caracterizados pela presença do grupo azo (-N=N-), são uma importante classe de compostos orgânicos largamente utilizados pela indústria têxtil. Todavia, o tratamento inadequado dos efluentes aquosos contendo os corantes do tipo azo acarreta em sérios danos ambientais, como também, grande risco a saúde humana.

Vários métodos físicos, químicos e biológicos são empregados na descoloração de águas residuais industriais. Porém, os métodos físicos e biológicos apenas transferem os poluentes de uma fase para outra, enquanto que os métodos químicos apresentam grande eficiência na descoloração de corantes, em especial, os processos oxidativos avançados (POA). Esses processos são baseados na geração de radicais hidroxil que são oxidantes da maioria dos compostos orgânicos. Um dos POA mais utilizados no tratamento de efluentes têxteis é a reação de Fenton que através da degradação do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na presença de íons Fe<sup>2+</sup> (Fenton clássica) e Fe<sup>3+</sup> (tipo-Fenton) gera radicais hidroxil, que promovem a descoloração do azo-corante.

Contudo, a utilização da reação de Fenton homogênea acarreta na precipitação dos íons ferro, diminuindo a eficiência do processo, bem como, provocam uma poluição secundária. Assim, a imobilização dos íons ferro em uma matriz impede a precipitação dos íons ferro, como também, permite a fácil recuperação do material.

O alginato (Alg) é um biopolímero que contém grupos carboxila (-COOH) em sua estrutura, os quais são capazes de imobilizar cátions metálicos (LI et al., 2014). Portanto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um material, na forma de um filme fino, de Alg-Fe<sup>2+</sup> e Alg-Fe<sup>3+</sup> e estudar sua atividade catalítica na descoloração do azo-corante alaranjado de metila (AM).

### 2. METODOLOGIA

*Preparação dos filmes:* A preparação dos filmes Alg-Fe<sup>2+</sup> e Alg-Fe<sup>3+</sup> ocorreu em dois passos. Primeiramente, 750 mg de alginato de sódio foram solubilizados em água destilada (50 mL) a 60 °C por 2 h, sob agitação magnética para, em seguida, 200 µL de glicerol ser adicionado a solução. A solução de Alg/glicerol foi homogeneizada, sob agitação, durante 30 min. a temperatura ambiente sendo, posteriormente, vertida em uma placa de Petri e seca em estufa a 60 °C por 12 h. No segundo passo, amostras de filmes Alg/glicerol (20 x 20 mm, 60 mg) foram submersos em uma solução de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ou FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O durante 48 h, sob agitação constante (100 rpm) a temperatura ambiente. Após a imobilização dos íons ferro, os filmes foram purificados em água destilada (temperatura ambiente, 24 h, 100 rpm). Os filmes sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX). A morfologia dos filmes produzidos foi estudada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

**Atividade catalítica:** A descoloração do AM no sistema Fenton (Alg-Fe<sup>2+</sup> como catalisador) e tipo-Fenton (Alg-Fe<sup>3+</sup> como catalisador) foram investigadas através do espectrofotômetro UV-Vis, monitorando, em intervalos específicos, o comprimento de onda máximo do AM ( $\lambda = 464$  nm). Para isso, amostras (60 mg) dos filmes Alg-Fe<sup>2+</sup> e Alg-Fe<sup>3+</sup> foram submersos em 25 mL de AM, na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, retirando-se alíquotas de 4 mL para a análise da absorbância. Os efeitos da concentração inicial do AM (20–80 ppm), pH (2–5) e a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1–20 mM) foram investigados.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 FTIR

A técnica de FTIR (Fig. 1a) foi utilizada para identificar a natureza química dos filmes Alg/glicerol, Alg-Fe<sup>2+</sup> e Alg-Fe<sup>3+</sup>. O espectro do filme Alg/glicerol apresenta as bandas características em 3430 cm<sup>-1</sup>, 1615 cm<sup>-1</sup> e 1410 cm<sup>-1</sup> associadas, respectivamente, ao estiramento axial do grupo hidroxila e ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos –COO<sup>-</sup> do Alg (GAO et al., 2016). Os espectros de FTIR dos filmes Alg-Fe<sup>2+</sup> e Alg-Fe<sup>3+</sup> apresentaram novas bandas em 1737 cm<sup>-1</sup> e 1741 cm<sup>-1</sup> relacionadas à interação entre os grupos –COO<sup>-</sup> do Alg com os íons Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> (LI et al., 2014). O surgimento de novas bandas em 690 cm<sup>-1</sup>, para o Alg-Fe<sup>2+</sup>, e 693 cm<sup>-1</sup>, para o Alg-Fe<sup>3+</sup>, está associado ao estiramento da ligação Fe-O, confirmando a presença de Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> na matriz de alginato (LI et al., 2014).

#### 3.2 DRX

Na Fig. 1b é possível observar os padrões de DRX dos filmes produzidos. O padrão de difração do filme Alg não mostra nenhum pico intenso e apenas dois picos alargados ( $2\theta = 13.09^\circ$  e  $22.05^\circ$ ) relacionados a ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre as cadeias de alginato. Os padrões de difração dos filmes reticulados com Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> revelam que os filmes não apresentam estrutura cristalina. A ausência de picos de difração nos filmes reticulados indica a pureza do material, sem a presença de contaminantes, como óxidos de ferro.

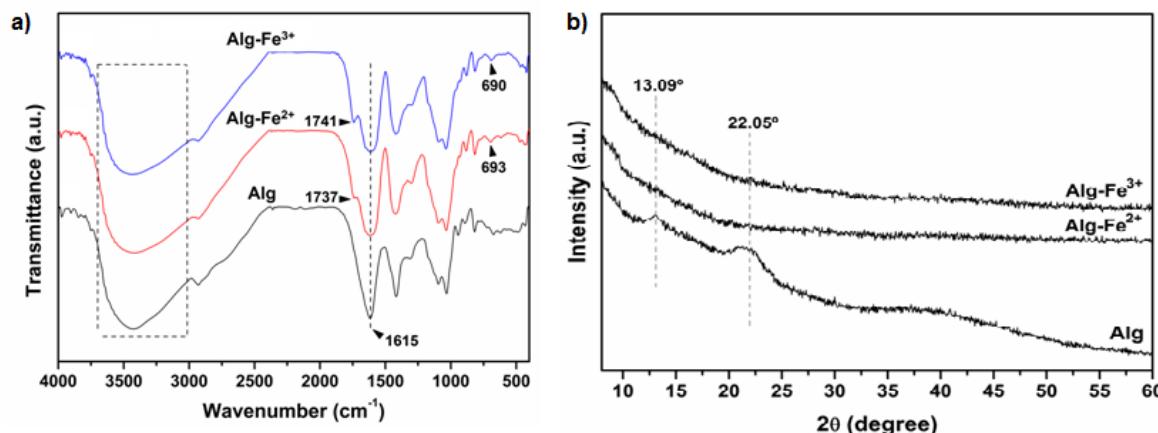


Figura 1. FTIR (a) e padrões de DRX (b) dos filmes obtidos.

#### 3.3 MEV

A Fig. 2 apresenta as imagens de MEV dos filmes Alg-Fe<sup>2+</sup> (Fig. 2a) e Alg-Fe<sup>3+</sup> (Fig. 2b). De maneira geral, é possível observar que a morfologia da superfície dos filmes variou com o íon ferro utilizado na reticulação. O filme Alg-Fe<sup>2+</sup> apresenta uma morfologia heterogênea com agregados distribuídos em toda sua superfície. O filme Alg-Fe<sup>3+</sup> exibe uma superfície rugosa, não apresentando agregados irregulares, como o Alg-Fe<sup>2+</sup>. Essas discrepâncias na morfologia dos filmes podem ser causadas pelas diferentes interações entre os íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> com as cadeias de alginato (LI et al., 2014).

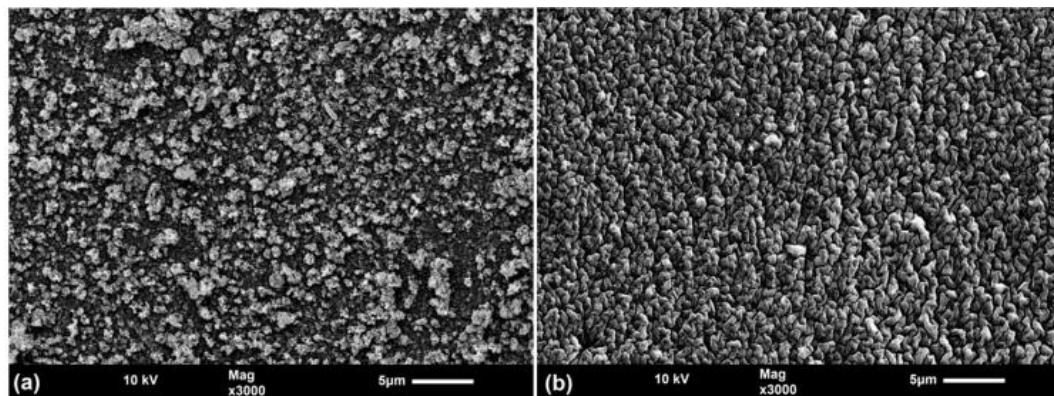
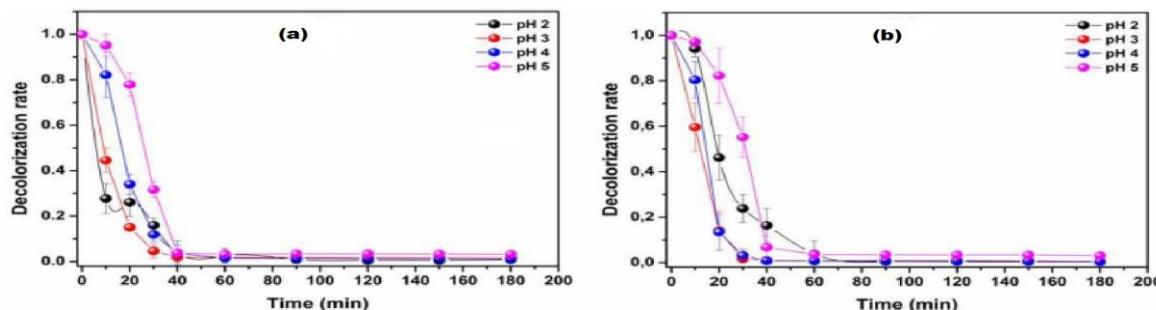


Figura 2. MEV do filme Alg-Fe<sup>2+</sup> (a) e do filme Alg-Fe<sup>3+</sup> (b).

### 3.4 Atividade catalítica

A Fig. 3 exibe os efeitos do pH, da concentração inicial de AM e da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos sistemas Fenton (coluna da direita) e tipo-Fenton (coluna da esquerda). Nas Fig. 3(a,b) está demonstrado o efeito do pH onde se percebe que a taxa descoloração aumentou em ambos os sistemas variando o pH de 2 para 3. Isso ocorre, pois, em pH fortemente ácido (pH 2) ocorre a solvatação do peróxido de hidrogênio, diminuindo a formação de radicais hidroxila (·OH) enquanto que em pH > 4, os íons ferro precipitam na forma de hidróxido, diminuindo a capacidade catalítica (LI et al., 2014). Um fator importante para a reação de Fenton é a concentração inicial do corante no meio reacional. Como demonstrado nas Fig. 3(c,d), à medida que a concentração inicial de AM aumenta, maior é o tempo necessário para a descoloração do corante ocorra nos dois casos (sistema Fenton e tipo-Fenton), resultado de acordo com a literatura (CHEN et al., 2007). O efeito da concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é mostrado na Fig. 3(e,f). Em altas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10mM e 20mM), a descoloração do AM é desfavorecida. LI et al.(2014) associaram esse efeito com a formação de radicais hidroperoxila que possuem uma habilidade oxidativa menor do que os radicais hidroxil.



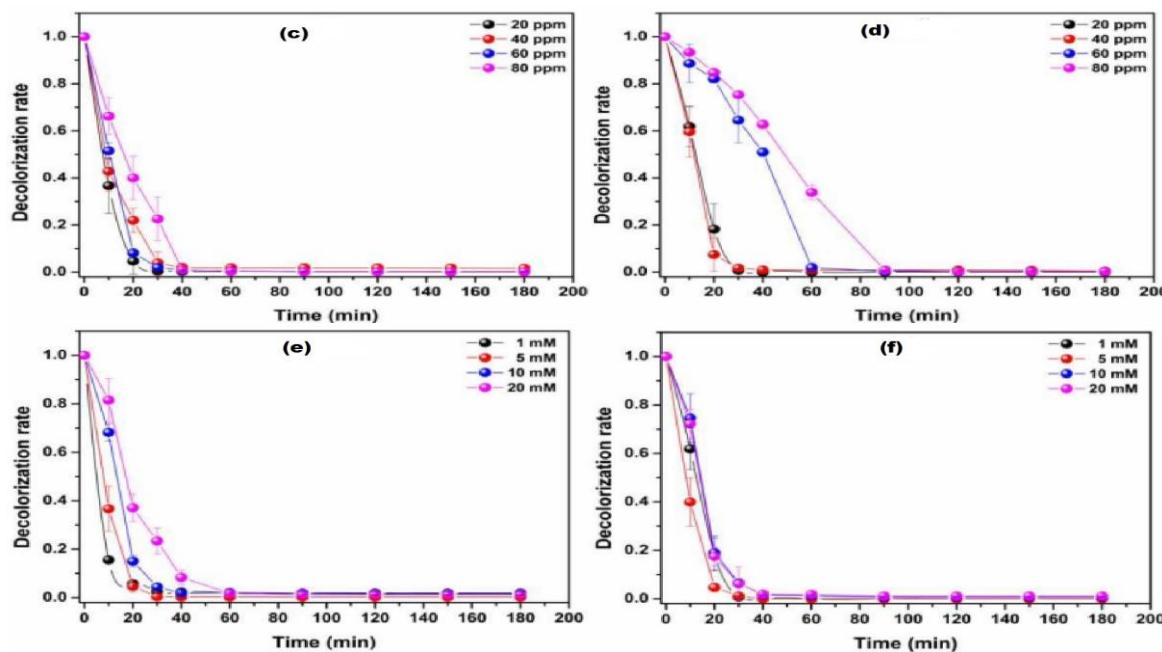


Figura 3. Efeito da variação de pH (a/b), da concentração inicial de AM (c/d) e da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (e/f) na descoloração do alaranjado de metila.

#### 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados descritos, pode-se concluir que a metodologia utilizada foi eficiente na imobilização de íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> na matriz de alginato. Além disso, os filmes Alg-Fe<sup>2+</sup> e Alg-Fe<sup>3+</sup> apresentaram elevada atividade catalítica na descoloração do corante AM. Assim, por conta da simplicidade em sua manipulação, os filmes produzidos são um interessante catalisador barato para o tratamento de águas residuais contaminadas por azo corantes.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHEN, J.; ZHU, L. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. *Catalysis Today*, v. 126, 463-470, 2007.
- GAO, M.; ZHANG, D.; LI, W.; CHANG, J.; LIN, Q.; XU, D.; MA, H. Degradation of methylene blue in a heterogeneous Fenton reaction catalyzed by Chitosan crosslinked ferrous complex. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 67, 355-361, 2016.
- LI, B.; DONG, Y.; ZOU, C.; XU, Y. Iron(III)-Alginate Fiber Complex as a highly Effective and Stable Heterogeneous Fenton Photocatalyst for mineralization of Organic Dye. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 53, 4199-4206, 2014.