



NANOCOMPÓSITO DE FERRITA DE MANGANÊS SUPORTADA EM RESÍDUOS DE CINZAS PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO

Maria Gabriela Morais da Silva¹, Maria Eliana Camargo Ferreira², Eduarda Gameleira Bernardino³, Natália Ueda Yamaguchi⁴

¹Acadêmica do Curso de Engenharia de Produção, Universidade Cesumar - UNICESUMAR, Campus Maringá-PR. Bolsista PIBIC¹²/CNPq-UniCesumar. mariagabrielamorais1357@gmail.com

²Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, UEM, Maringá-PR. camargo_ferreira@hotmail.com

³Mestranda do Programa De Pós-Graduação em Tecnologias Limpas, UNICESUMAR, Campos Maringá-PR. Bolsista PROSUP/CAPES, eduardagbernardino@gmail.com

⁴Orientadora, Docente do Curso de Engenharia de Produção e Programa e da Pós-Graduação em Tecnologias Limpas, UNICESUMAR. Pesquisadora, Bolsista Produtividade do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação - ICETI. natalia.yumaguchi@unicesumar.edu.br

RESUMO

Com a contínua expansão demográfica a manutenção da qualidade de água vem sendo cada vez mais importante mundialmente, pra isso diversas metodologias de tratamento de água são aplicadas e estudadas no meio acadêmico. Os processos oxidativos avançados são um conjunto de metodologias que objetivam degradar moléculas de poluente a partir da geração de radicais reativos, como por exemplo radicais hidroxilas e radicais superóxidos. Dentre esses processos destaca-se a fotocatalise heterogênea, que tem como grande vantagem a possibilidade da utilização da luz solar como fonte de irradiação para ativação do fotocatalisador e consequente geração desses radicais reativos. O objetivo desta pesquisa foi desenvolver um nanocompósito de ferrita de manganês suportado em resíduos cinza e aplica-lo no processo de fotocatalise heterogênea para remoção do corante azul de metileno. A fonte de irradiação para a ativação do fotocatalisador foi a luz solar e o resultado obtido foi promissor.

PALAVRAS-CHAVE: Azul de metileno; Fotocatalise heterogênea; Luz solar.

1 INTRODUÇÃO

O constante aumento populacional requer a manutenção dos recursos naturais, dentre eles destaca-se a necessidade de promover a qualidade da água a partir do estudo e aplicação de metodologias eficazes para o seu devido tratamento. Os tratamentos convencionalmente adotados nem sempre são satisfatórios para a remoção de todos os tipos de poluente, por isso algumas tecnologias inovadoras vêm sendo estudadas, como por exemplo os processos oxidativos avançados (POA) (TERAN, 2014; XIE *et al.*, 2018).

Esses processos tem a habilidade de remover ou até mesmo simplificar moléculas de poluentes, como é o caso do corante azul de metileno, que é um composto resistente aos métodos convencionais por conta de sua estrutura aromática (HASSAAN *et al.*, 2017; MUSHTAQ *et al.*, 2020; TÜRKES E. A4 - SAĞ AÇIKEL, Y., 2020).

A fotocatalise heterogênea destaca-se dentre esses POA, este processo conta a utilização de um semicondutor como fotocatalisador, que tem a capacidade de gerar radicais reativos, principalmente radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), a partir da absorção de irradiação (UV/Visível). Quando a energia absorvida pelo semicondutor é igual ou maior a energia presente na sua band gap, um elétron da banda de valência é promovido pra banda de condução, formando então pares elétron-lacuna os quais interagem quimicamente com a solução em que o semicondutor está inserido,



possibilitando a formação desses radicais reativos (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; PASCOAL *et al.*, 2007).

A ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$) é um semicondutor que vem se destacando no âmbito da fotocatalise, pois algumas características como estreita band gap, boa capacidade de adsorção, superfície funcional e estabilidade, favorecem sua aplicação nesse processo (FERREIRA *et al.*, 2022). Sua associação com outros materiais também vem sendo amplamente aplicada, a cinza além de ser um material de baixo custo também é estável, e sua estrutura porosa pode potencializar a capacidade de adsorção do material e otimizar o processo fotocatalítico (MUSHTAQ *et al.*, 2020).

Dessa forma, a presente pesquisa objetiva avaliar a eficiência fotocatalítica do nanocompósito ferrita de manganês suportado com cinzas para remoção do corante AM, utilizando a luz solar como fonte de energia.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese do nanocompósito foi realizada de acordo com a metodologia proposta por (UEDA YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI, 2016), contando também com adição das cinzas de eucalipto previamente lavadas, peneiradas (600 μm) e secadas. Dessa forma, 1 g de cloreto de ferro ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) e 0,376 g de cloreto de manganês ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) foram adicionados na solução de 30 mL etileno glicol (EG), que foi mantida em ultrasonicação por mais 30 min. Após esse período de tempo, 3 g de acetato de sódio, 15 g de cinzas e mais 30 mL de etileno glicol foram adicionados a solução que foi mantida sob agitação magnética por 30 min. Logo depois, esta mistura foi levada para autoclave de aço inox com cápsula interna em teflon à 200°C por 10 h, e por fim o material resultante será lavado com 100 mL de etanol e 2 L de água deionizada e seco em forno à 60°C por 12h. O material resultante é nanocompósito híbrido de ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$) suportado em cinzas.

Com o nanocompósito já pronto, então sua eficiência foi testada para descoloração de uma solução azul de metileno (AM), na concentração de 10 mg L⁻¹. O fotocatalisador foi disperso em 200 mL da solução de AM, que foi mantida constantemente em agitação magnética. Durante os primeiros 40 min amostra foi mantida no escuro para obter o equilíbrio de adsorção. Após este período, 1 mL de H₂O₂ foi adicionada nas amostras que foram expostas a radiação solar por mais 80 min, totalizando então 120 min de reação. A cada 20 min alíquotas da solução foram retiradas, centrifugadas por 10 min à 3200 rpm, e então destinadas a um espectrofotometro UV-Vis para obtenção de valores de absorvância, ajustado para o comprimento de onda de 664 nm. Com os dados de absorvância, foi possível então aferir a concentração da solução e obter a eficiência percentual de remoção do material, a partir da Eq. 1.

$$\text{Eficiência de descoloração (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Gráfico 1 apresenta os resultados de remoção do corante azul de metileno pelo nanocompósito de cinza magnética. O material sintetizado apresentou uma eficiência final de 85%.

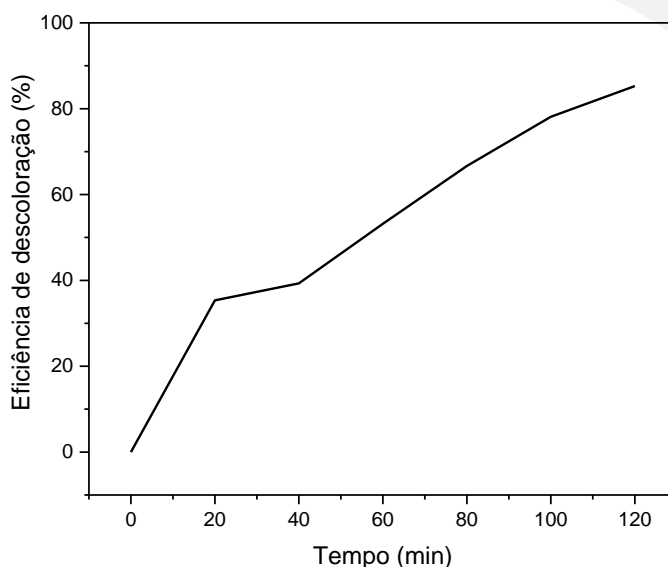


Gráfico 1: Eficiência de remoção do corante azul de metileno pelo nanocompósito de cinza magnética.

Pode-se observar que nos primeiros 40 minutos, onde a solução é mantida no escuro, a eficiência de remoção do corante chegou próximo dos 40%. Isso por que a cinza, por si só, é considerada um excelente material adsorvente devido a diversas propriedades, dentre elas suas características físicas, que conta com rachaduras, sulcos e ampla área superficial, fator que contribui para adsorção das moléculas do poluente e também a deposição das nanopartículas semicondutoras de $MnFe_2O_4$, que também desempenham um ótimo papel adsorvente (FERREIRA *et al.*, 2022; PRIYA *et al.*, 2016).

Com a inserção do fator irradiação, a eficiência de remoção do corante mais que dobrou, atingindo o percentual de 85%. Esse comportamento pode ser atribuído principalmente as excelentes propriedades fotocatalíticas da $MnFe_2O_4$, esse semicondutor além de ter uma ótima resposta a luz visível, também conta com uma estreita band gap, o que otimiza o processo fotocatalítico (HUANG *et al.*, 2019; PARK *et al.*, 2019).

A capacidade adsorvente da cinza também desempenhou papel fundamental para esse desempenho, pois a adsorção é a etapa inicial da fotocatalise. Além disso, a vasta área superficial desse material, possibilidade um aumento na disponibilidade de sítios ativos para deposição das moléculas de água e de H_2O_2 , facilitando então a sua interação com o semicondutor e a consequente formação dos $\bullet OH$, que por sua vez tendem a atacar as moléculas do corante poluente (KANAKARAJU *et al.*, 2020; ZHANG; WANG; GONG, 2018).

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a cinza magnética pode ser considerada um potencial material fotocatalisador para descoloração do corante azul de metileno. Porém, apesar do resultado obtido, é possível investigar a otimização do resultado a partir da inserção de outros materiais que possam melhor ainda mais esse desempenho. Pois devido a estreita band gap da $MnFe_2O_4$ a tendência é que os pares elétron-lacuna formados durante o processo de fotocatalise se recombinem de forma acelerada, e limitem a eficiência do material, sendo assim estudos para avaliar



a inserção de materiais com potencial dissipador, como por exemplo o grafeno, são recomendados e podem ser promissores.

REFERÊNCIAS

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>.

HASSAAN, M. *et al.* Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 43, n. 1, p. 11–19, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejar.2016.09.006>.

HUANG, X. *et al.* One-pot solvothermal synthesis of magnetically separable rGO/MnFe₂O₄ hybrids as efficient photocatalysts for degradation of MB under visible light. **Materials Chemistry and Physics**, v. 231, p. 68–74, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.076>.

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/3/1/189>.

KANAKARAJU, D. *et al.* Combined Adsorption/Photocatalytic dye removal by copper-titania-fly ash composite. **Surfaces and Interfaces**, v. 19, p. 100534, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100534>.

MUSHTAQ, F. *et al.* MnFe₂O₄/coal fly ash nanocomposite: a novel sunlight-active magnetic photocatalyst for dye degradation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 10, p. 4233–4248, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02777-y>.

PARK, C. M. *et al.* Potential utility of graphene-based nano spinel ferrites as adsorbent and photocatalyst for removing organic/inorganic contaminants from aqueous solutions: A mini review. **Chemosphere**, v. 221, p. 392–402, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.063>.

PASCOAL, S. de A. *et al.* Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Química Nova**, v. 30, p. 1082–1087, 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000500006&nrm=iso.

PRIYA, B. *et al.* Photocatalytic mineralization and degradation kinetics of ampicillin and oxytetracycline antibiotics using graphene sand composite and chitosan supported BiOCl. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 400–413, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.043>.



TERAN, F. APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E HOMOGÊNEA PARA A REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTES PROVENIENTES DE INDÚSTRIA DE PROCESAMENTO DE COURO. **REMOA**, v. 13, n. 3, 2014. Disponível em: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5902/2236130813232>.

TÜRKEŞ E. A4 - SAĞ AÇIKEL, Y., E. A.-T. Synthesis and characterization of magnetic halloysite-chitosan nanocomposites: use in the removal of methylene blue in wastewaters. **International journal of environmental science and technology**, v. v. 17, n. 3, p. 1281-1294-2020 v.17 n°3, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02550-w>.

UEDA YAMAGUCHI, N.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic MnFe₂O₄-Graphene Hybrid Composite for Efficient Removal of Glyphosate from Water. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.051>.

XIE, Y. L. *et al.* Inexact stochastic optimization model for industrial water resources allocation under considering pollution charges and revenue-risk control. **Journal of Cleaner Production**, v. 203, p. 109-124, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.245>.

ZHANG, P.; WANG, T.; GONG, J. Current Mechanistic Understanding of Surface Reactions over Water-Splitting Photocatalysts. **Chem**, v. 4, n. 2, p. 223-245, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.11.003>.