



## SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO COMPÓSITO $MgFe_2O_4$ /BIOCHAR NO PROCESSO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO PARA REMOÇÃO DE POLUENTES EM MEIO AQUOSO

### Jandira Leichtweis<sup>(1)</sup>

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Doutora em Engenharia Ambiental pela UFSM. Pós-doutoranda em Engenharia Ambiental na UFSM.

### Yasmin Vieira<sup>(2)</sup>

Química bacharelado e industrial pela Universidade de Passo Fundo (UPF). Mestre e doutora em físico-química pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

### Elvis Carissimi<sup>(3)</sup>

Engenheiro Civil pela Universidade de Passo Fundo (UPF). Mestre e Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Professor na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Roraima - 1000 - 97105-900 – Camobi, Santa Maria – RS – CEP 97105-900 – Brasil – Tel: (55) 999593450 – e-mail: jandira.leichtweis@ufsm.br

## RESUMO

Este estudo investiga a remoção da cor do poluente orgânico tartrazina usando o processo foto-Fenton heterogêneo. Para isso, novos compósitos fotocatalisadores foram preparados utilizando ferrita de magnésio e biochar produzido a partir de borra de café. A correta síntese dos novos materiais foi verificada através do DRX, MEV e *band gap*. Diferentes proporções de  $MgFe_2O_4$ /Biochar foram preparadas e investigadas na degradação do corante tartrazina. Os compósitos  $MgFO1BC1$  e  $MgFO3BC1$  apresentaram eficiência de 100 e 86% em 60 min de reação, respectivamente. Por outro lado, a  $MgFe_2O_4$  pura obteve uma eficiência inferior, de apenas 52%, no mesmo período de tempo. Isso pode ser devido ao fato do biochar possuir alta concentração de compostos fenólicos, grupos funcionais hidroxila e carboxílicos em sua superfície. Além disso, esta maior eficiência de degradação dos compósitos pode ser devida a uma diminuição na taxa de recombinação dos pares  $e^-/h^+$ , e da energia de *band gap*. A reutilização do compósito  $MgFO1BC1$  mostrou que ele pode ser utilizado em seis ciclos sem grandes perdas de eficiência. De forma geral, o novo compósito fotocatalisador se mostrou eficiente e promissor para utilização na remoção de corantes de águas residuais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Processos oxidativos avançados. Compósitos fotocatalisadores. Resíduos de biomassa. Remoção de poluentes orgânicos.

## INTRODUÇÃO

No mundo todo, uma grande quantidade de águas residuais gerada não é coletada e nem tratada. Entre elas, as águas residuais contendo corantes ganham grande destaque devido ao amplo volume gerado, o que vem atraindo grande atenção de pesquisadores (DAI et al., 2023). Independentemente da categoria, muitos corantes disponíveis comercialmente possuem propriedades duradouras e de transmissão de cor, sendo inertes à degradação biológica devido às suas estruturas orgânicas estáveis (GHODKE et al., 2018). Dentre as técnicas de tratamento de águas residuais contendo corantes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vem sendo amplamente empregados como uma alternativa promissora (LEDAKOWICZ; PÁZDZIOR, 2021).

Entre os POAs, o processo foto-Fenton (PFF) heterogêneo tem recebido muita atenção. Esse processo é baseado na geração de radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ) pela combinação simultânea de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), íons ferrosos, pH em torno de 3 e fonte de radiação visível ou solar (BORBA et al., 2019). Nesse processo é fundamental explorar os fotocatalisadores à base de ferro, sendo que estes devem ser altamente



eficientes, com baixo custo e apresentar uma boa estabilidade. Os fotocatalisadores à base de ferro como as ferritas, estão sendo amplamente investigados na remoção de poluentes orgânicos de águas residuais devido a suas excelentes propriedades magnéticas, estabilidade química e energia de *band gap* reduzida (WELTER et al., 2022). Entretanto, existem algumas desvantagens ao se utilizar os óxidos puros no PFF e, por isso, estudos vêm investigando o seu suporte com o intuito de melhorar a atividade fotocatalítica através da redução das taxas de recombinação que ocorrem entre os pares elétrons/lacuna ( $e^-/h^+$ ), diminuição da energia de *band gap* e facilidade de remoção do material para posterior reuso (YAN et al., 2023).

A fim de obter materiais capazes de degradar os poluentes do meio aquoso via PFF, algumas pesquisas estão investigando o suporte de fotocatalisadores em matrizes carbonáceas como o biochar. Biochar é o produto da decomposição térmica da biomassa a elevadas temperaturas através de pirólise em atmosfera de  $N_2$  (WELTER et al., 2022; LEICHTWEIS; SILVESTRI; CARISSIMI, 2020). A biomassa usada para a preparação do biochar é derivada de uma variedade de recursos orgânicos renováveis como plantas, madeira, resíduos agrícolas, resíduos industriais, resíduos alimentares, entre outros.

Sendo assim, levando em consideração o reaproveitamento de resíduos de biomassa produzidos de forma contínua e em grande escala, o objetivo deste trabalho foi suportar o fotocatalisador a base de ferro ( $MgFe_2O_4$ ) em biochar de resíduos de borra de café, para utilização no PFF heterogêneo para o tratamento de águas residuais contendo o corante tartrazina.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O biochar foi preparado a partir da pirólise da biomassa de borra de café. A biomassa foi previamente seca a 100 °C por 4 h para retirar o excesso de umidade, então foi moída e peneirada em tela de 30 mesh. O pó obtido foi pirolisado a 350 °C em atmosfera de  $N_2$  por 1 h.

A ferrita  $MgFe_2O_4$ , foi preparada pelo método de co-precipitação. Inicialmente, 25 mL de nitrato de ferro II (0,4 M) foi misturado com 25 mL de solução de nitrato de magnésio (0,2 M). O pH da solução foi ajustado e monitorado sob agitação magnética até atingir pH 11–12. A solução foi mantida a 80 °C usando um agitador magnético por 1 h e o produto foi resfriado naturalmente à temperatura ambiente. Os precipitados formados foram então lavados para remover íons residuais dos compostos. Finalmente, os precipitados foram secos a 100 °C e moídos em almofariz. Para a síntese do composto  $MgFe_2O_4$ /Biochar, o mesmo processo descrito acima para a síntese da ferrita foi realizado, adicionando uma quantidade de biochar no processo. Proporções de 1:3, 1:1 e 3:1 entre ferrita e biochar foram preparadas, denominadas de MFO1BC3, MFO1BC1 e MFO3BC1, respectivamente.

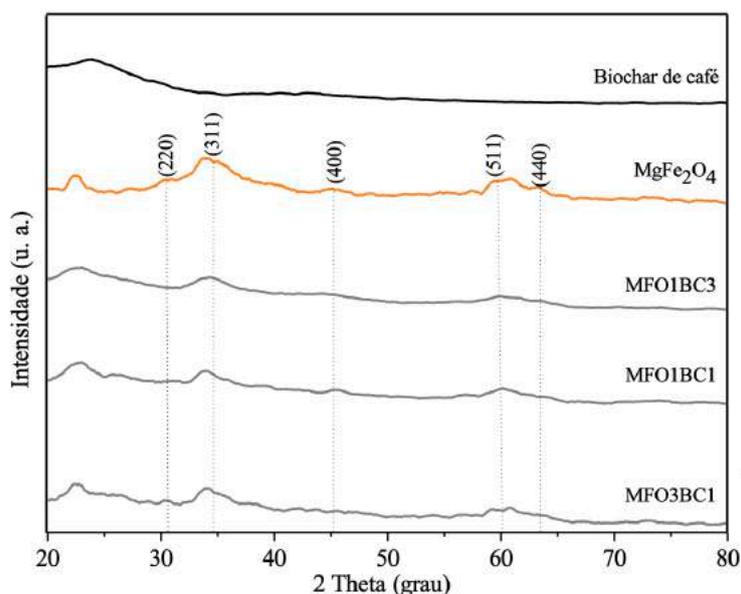
A caracterização dos materiais sintetizados foi realizada por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e UV-vis equipado com uma esfera de integração para registrar o espectro de refletância difusa a fim de determinar a energia de *band gap* das amostras.

Para os experimentos fotocatalíticos, foi preparada uma solução de corante tartrazina ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Para cada reação, foram separados 100 mL da solução de corante. O pH da solução foi ajustado para 3. Em seguida,  $1 \text{ g L}^{-1}$  de fotocatalisador foi adicionado a 100 mL de solução de corante, que foi agitada magneticamente na ausência de luz para atingir o equilíbrio de adsorção entre o corante e o fotocatalisador. Este ponto foi utilizado para o início do PFF, que se caracterizou pela adição de 100  $\mu\text{L}$  de  $H_2O_2$  e exposição à irradiação da lâmpada. A redução da cor da solução dos corantes foi monitorada por medições de absorbância em espectrofotômetro UV-Vis ( $\lambda_{\text{tartrazina}} = 427 \text{ nm}$ ). Alíquotas foram coletadas a cada 15 minutos por 1 hora e centrifugadas. Para os testes de ciclo, foram realizados experimentos cíclicos em que, após cada ciclo, o composto foi recuperado, lavado, filtrado e seco em estufa para o próximo ciclo. Foram ainda, conduzidos experimentos com capturadores de radicais: IPA, BQ e EDTA são capturadores de espécies reativas  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$  e  $h^+$ , respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

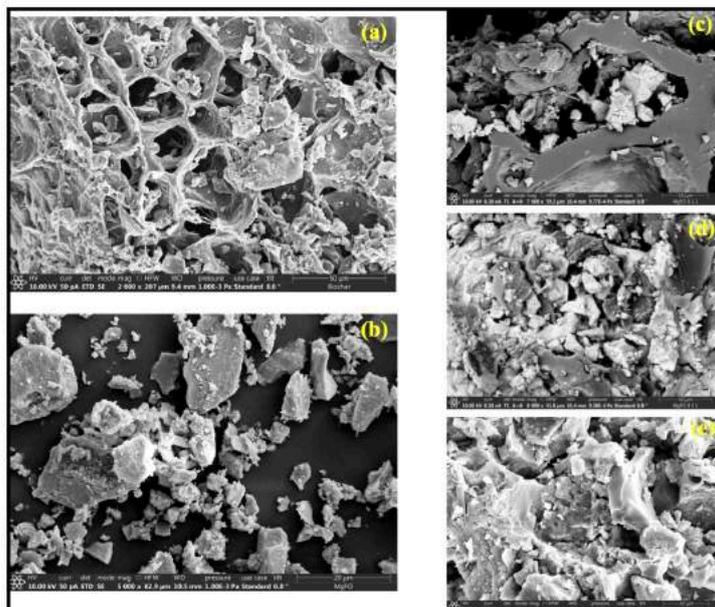
As análises de DRX, mostram as fases cristalinas e amorfas dos materiais sintetizados (Figura 1). O pico amorfo com intensidade máxima em torno de  $2\theta = 25,00^\circ$  é atribuído ao biochar, que é bem característico de

um material contendo carbono amorfo (CHAKHTOUNA et al., 2023). A Figura 1 mostra ainda que a  $MgFe_2O_4$  apresenta boa cristalização. A estrutura pode ser indexada como uma estrutura espinélio cúbica monofásica (JCPDS: 73-1720) com os planos (220), (311), (400), (422), (511) e (440) correspondentes aos seguintes ângulos de difração:  $2\theta = 30,21^\circ$ ;  $34,47^\circ$ ;  $45,12^\circ$ ;  $60,47^\circ$  e  $63,91^\circ$  respectivamente (KUMAR et al., 2023). Os compósitos  $MgFe_2O_4$ /Biochar apresentamos os picos do biochar e da  $MgFe_2O_4$ , porém em menor intensidade.



**Figura 1: DRX dos fotocatalisadores.**

Através das imagens de MEV (Figura 2) podemos observar que a morfologia da ferrita  $MgFe_2O_4$  pura apresenta partículas aglomeradas, o que pode estar relacionado às suas propriedades magnéticas. Por outro lado, o biochar apresentara uma estrutura irregular e porosa, que é uma estrutura típica de materiais carbonáceos de resíduos vegetais (PI et al., 2019). Podemos observar ainda, que as partículas das ferritas foram uniformemente suportadas na superfície do biochar. É possível verificar que conforme aumenta a proporção de ferrita sobre o biochar, maior é a sua intensidade nas micrografias, indicando que compósitos de diferentes proporções foram formados. Acredita-se que o biochar seja capaz de dificultar a agregação das partículas das ferritas devido à interação entre as partículas de ferrita com os grupos funcionais presentes na superfície dos biochars (LAI et al., 2019).



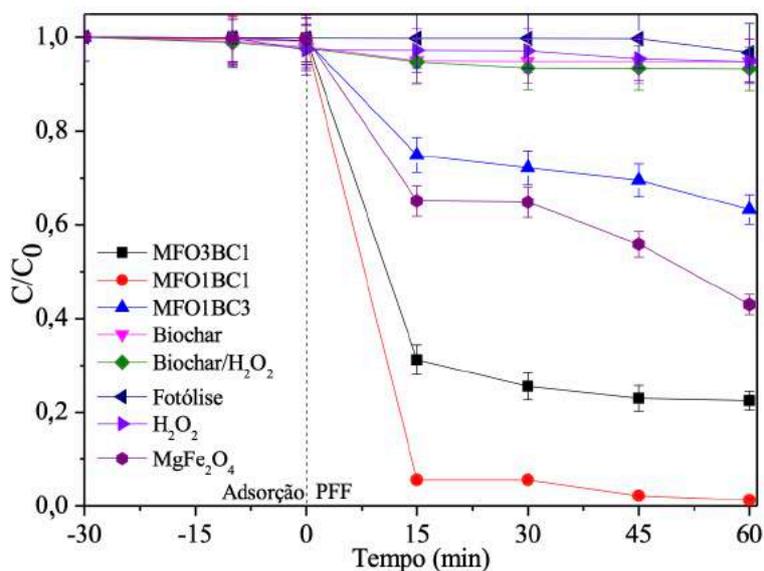
**Figura 2:** MEV dos fotocatalisadores. (a) Biochar; (b)  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ; (c) MFO1BC3; (d) MFO1BC1; e (e) MFO3BC1.

A energia de *band gap*, obtida a partir da equação de Kubelka-Munk para a  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  foi de aproximadamente 1,90 eV, este valor está de acordo com resultados encontrados na literatura. Os resultados da Tabela 1, mostram que após a formação dos compósitos, a energia de *band gap* diminui. É importante notar que quanto menor a energia de *band gap*, mais facilmente os elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, o que é favorável ao progresso fotocatalítico.

**Tabela 1:** Energia de *band gap* dos fotocatalisadores.

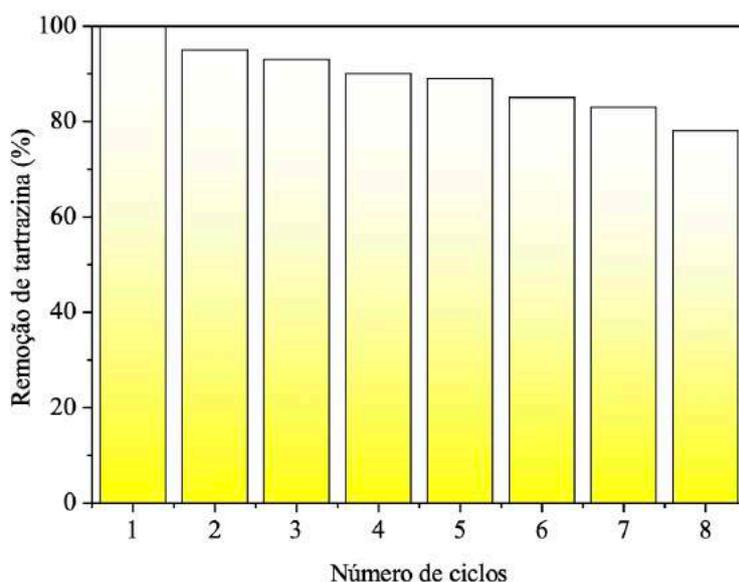
Fotocatalisador	<i>Band gap</i> (eV)
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	1,90
MFO1BC3	1,52
MFO1BC1	1,34
MFO3BC1	1,44

Na Figura 3 podemos observar os testes realizados com os fotocatalisadores sintetizados nesse trabalho, bem como a fotólise, utilizando somente o biochar,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e biochar/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Podemos ver na Figura 3 que experimentos de fotólise,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , biochar e biochar/ $\text{H}_2\text{O}_2$  não foram eficazes para a remoção da cor do corante tartrazina. A ferrita  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  pura, obteve eficiência de 52%. Por outro lado, os compósitos MFO3BC1 e MFO1BC1 obtiveram melhores eficiências em relação a ferrita pura, 86 e 100%, respectivamente. Essa melhora na atividade fotocatalítica usando os compósitos pode ser atribuída à menor taxa de recombinação entre os pares  $e^-/h^+$ , à menor agregação da ferrita, devido à interação das partículas de ferrita com os grupos funcionais encontrados na superfície do biochar, e à diminuição da energia do *band gap* (WELTER et al., 2022).



**Figura 3: Processo foto-Fenton utilizando os fotocatalisadores sintetizados para tratamento de águas residuais contendo tartrazina.**

A reciclagem dos fotocatalisadores é um fator importante quando se aplica o PFF para remover poluentes orgânicos de águas residuais e também para avaliar a qualidade e estabilidade do processo (SALEH; TAUFIK, 2019). Cada experimento foi feito sob as mesmas condições e foram realizadas 8 repetições. De acordo com a Figura 4, após a primeira reação, a remoção do corante apresentou uma diminuição gradual mínima após cada ciclo. A redução da eficiência de remoção dos poluentes durante o teste de reciclagem pode ser explicada pela possível lixiviação e envenenamento do constituinte ativo do fotocatalisador. Os sítios ativos podem ser parcialmente cobertos por alguns intermediários formados durante o processo de reação fotocatalítica, resultando em uma redução dos sítios ativos acessíveis. Assim, os resultados sugerem que o fotocatalisador sintetizado nesse estudo possui um desempenho de reciclabilidade satisfatório, pois a diminuição da sua eficiência no PFF após oito reciclagens foi muito pequena.



**Figura 4: Investigação do reciclo do composto fotocatalisador MFO1BC1.**



A ferrita  $MgFe_2O_4$  pura, obteve eficiência de 52% para a remoção da cor do corante tartrazina. Por outro lado, os compósitos MFO3BC1 e MFO1BC1 obtiveram melhores eficiências em relação a ferida pura, 86 e 100%, respectivamente, no mesmo período de tempo. Essa melhora na atividade fotocatalítica usando os compósitos pode ser atribuída à menor taxa de recombinação entre os pares  $e^-/h^+$ , à menor agregação das ferritas, devido à interação das partículas de ferrita com os grupos funcionais encontrados na superfície dos biochars, e à diminuição da energia de *band gap*. Esses resultados foram encontrados utilizando condições experimentais já investigadas na literatura e que obtiveram bons resultados na remoção de poluentes em meio aquoso utilizando o PFF: pH 3, 100  $\mu$ L de  $H_2O_2$  e 1 g  $L^{-1}$  de fotocatalisador. Através de testes de reciclo, foi possível observar que após a primeira reação, a remoção dos corantes apresentou uma diminuição gradual mínima após cada ciclo. De forma geral, os resultados sugerem que o fotocatalisador que obteve melhor desempenho na remoção de tartrazina (MFO1BC1) possui um desempenho de reciclabilidade satisfatório, pois a diminuição da sua eficiência no PFF após oito reciclagens foi muito pequena. Esses resultados são muito satisfatórios, pois poder reutilizar um fotocatalisador em processos de remoção da cor de corantes, o torna mais atraente, uma vez que isso faz com que o processo se torne menos custoso e evita a geração de enormes quantidades de resíduos a base de ferro.

Para trabalhos futuros, pretende-se investigar os subprodutos gerados após o tratamento, utilizando testes de toxicidade e/ou cromatografia, uma vez que se sabe que os subprodutos gerados no PFF podem ser mais perigosos que o poluente original. Outro estudo futuro, é a investigação da remoção de outros tipos de poluentes, como fármacos, por exemplo.

## AGRADECIMENTOS

A Dra. Jandira Leichtweis agradece o apoio financeiro concedido pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - bolsa 2726/2022) pelo PDPG-POSDOC (Programa de Desenvolvimento da Pós-Graduação - Pós-Doutorado Estratégico - bolsa 88881.691416/ 2022-01).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BORBA, F. H. et al. Pollutant removal and acute toxicity assessment (*Artemia salina*) of landfill leachate treated by photo-Fenton process mediated by oxalic acid. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, 1 abr. 2019.
2. CHAKHTOUNA, H. et al. Microwave-assisted synthesis of MIL-53(Fe)/biochar composite from date palm for ciprofloxacin and ofloxacin antibiotics removal. **Separation and Purification Technology**, v. 308, 1 mar. 2023.
3. DAI, N. et al. Typical synthesis of an iron-modified Laponite @diatomite composite for photo-Fenton degradation of methyl orange dyes. **Applied Surface Science**, v. 607, 1 jan. 2023.
4. GHODKE, S. A. et al. Chapter 53 - Advanced Engineered Nanomaterials for the Treatment of Wastewater. Em: MUSTANSAR HUSSAIN, C. (Ed.). **Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications**. Elsevier, 2018.
5. KUMAR, P. et al. Effect of  $K^+$  cation doping on structural and morphology of  $MgFe_2O_4$  and their role in green electrical energy generation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 944, 25 maio 2023.
6. LAI, C. et al. Fabrication of novel magnetic  $MnFe_2O_4$ /biochar composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH. **Chemosphere**, v. 224, 1 jun. 2019.
7. LEDAKOWICZ, S. et al. Recent achievements in dyes removal focused on advanced oxidation processes integrated with biological methods. **Molecules**, v. 26, n. 4, 2021.
8. LEICHTWEIS, J.; et. al. New composite of pecan nutshells biochar-ZnO for sequential removal of acid red 97 by adsorption and photocatalysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 140, 1 set. 2020.



9. PI, Z. et al. Persulfate activation by oxidation biochar supported magnetite particles for tetracycline removal: Performance and degradation pathway. **Journal of Cleaner Production**, v. 235, 20 out. 2019.
10. SALEH, R.; TAUFIK, A. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron(II,III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/graphene) composites. **Separation and Purification Technology**, v. 210, 8 fev. 2019.
11. WELTER, N. et al. Preparation of a new green composite based on chitin biochar and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for photo-Fenton degradation of Rhodamine B. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 901, 25 abr. 2022.
12. YAN, J. et al. Construction of 3D/2D ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> S-scheme heterojunction for efficient photo-Fenton degradation of tetracycline hydrochloride. **Applied Surface Science**, v. 607, 1 jan. 2023.