

DEGRADAÇÃO DE UMA MISTURA DE CORANTES TÊXTEIS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, EMPREGANDO HEMATITA COMO CATALISADOR

Rayssa K. M. Gomes¹; Rayany M. R. Santana¹; Daniella C. Napoleão¹.

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências. Av. dos Economistas, s/n, Cidade Universitária, Cep: 50740-590, Recife-PE.

Palavras-Chave: Água, Fenton, Tratamento

Introdução

Muitos dos problemas relacionados à poluição ambiental surgiram ao longo dos anos devido às atividades industriais e agrícolas necessárias para atender ao desenvolvimento contínuo da civilização humana (Yuan *et al.*, 2022). Dentre os principais recursos naturais, a água é uma necessidade básica dos seres vivos e, por isso, a manutenção de sua qualidade tem sido motivo de preocupação em todo o mundo (Erdoğan, Karakişla e Saçak, 2019, Jalalah *et al.*, 2023).

Mohd, Wani e Khan (2022) afirmam que a maioria das grandes indústrias não possuem estações de tratamento de efluentes (ETE) capazes de promover a completa eliminação de compostos orgânicos biodegradáveis. Deste modo, contaminantes persistentes como corantes, pesticidas e fármacos precisam ser monitorados e tratados adequadamente, uma vez que quando descartados na natureza de modo inapropriado podem causar sérios riscos à flora e à fauna. Estes contaminantes tóxicos são denominados poluentes orgânicos persistentes (POP), pois possuem alta resistência à biodegradação, permanecendo no ambiente por vários anos, acumulando-se em organismos até atingir concentrações tóxicas e causando efeitos cancerígenos, teratogênicos e mutagênicos (Qiao e Xiong, 2021, Krithiga *et al.*, 2022).

Segundo Iqbal *et al.* (2023), somente cerca de 45 a 47% dos corantes existentes são orgânicos biodegradáveis e solúveis, sendo assim, a grande maioria dessa classe de compostos pode ser classificada como POP. Quando estão presentes nos efluentes e são descartados após tratamentos ineficientes, verifica-se um aumento na demanda bioquímica de oxigênio (DBO) do corpo receptor, além de uma diminuição do oxigênio dissolvido, dificultando o crescimento de organismos fotoautotróficos (Queiroz *et al.*, 2019; Lum *et al.*, 2020).

Visando promover o tratamento efetivo dos POP, os processos oxidativo avançados (POA) têm figurado como uma alternativa viável (Ismail e Sakai, 2023). Os POA são baseados na geração de radicais de alto poder oxidante, como o hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que atuam rompendo a estrutura química dos contaminantes, podendo formar compostos inofensivos ou inertes (Manna e Sem, 2023).

Dentre os vários tipos de POA, aqueles que envolvem a reação de Fenton merecem destaque. O processo foto-Fenton, por exemplo, trata os POP através da combinação de 3 fatores: presença de um catalisador à base de ferro, adição de um agente oxidante (H_2O_2) e presença de uma fonte luminosa (Rueda-Márquez *et al.*, 2020).

Com o objetivo de melhorar cada vez mais a eficiência do processo foto-Fenton, diferentes catalisadores heterogêneos de ferro têm sido avaliados, pois o seu uso permite a reutilização, diminuindo os custos de tratamento. Estudos realizados mostram que uma fonte

de ferro insolúvel apresenta como vantagem, dentre outras coisas, o emprego de pH natural da solução (Khataee, Gohari e Fathinia, 2016; Aghdasinia *et al.*, 2017, Ismail e Sakai, 2023). Sendo assim, salienta-se que a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um destes catalisadores heterogêneos que vêm despertando interesse, sobretudo devido à sua estabilidade, compatibilidade ambiental e fácil preparação (You *et al.*, 2022). Segundo Šutka *et al.* (2020), este óxido também tem mostrado atividade catalítica em condições de pH neutro e sob luz visível, além de apresentar um forte poder de oxidação e não ser um material de caráter tóxico.

O desenvolvimento da nanotecnologia possibilitou o emprego de nanopartículas metálicas como catalisadores para o tratamento de águas residuais e uma de suas principais vantagens para aplicação tecnológica é a capacidade de serem associadas a outros materiais, tornando-as mais adequadas para o propósito desejado (Kamarudin *et al.*, 2021). No entanto, embora essas partículas apresentem vantagens, sua aplicação em sistemas industriais pode ser considerada restrita, e um dos motivos é a dificuldade na separação do catalisador disperso em solução. Para superar essa limitação, uma alternativa é a imobilização de partículas de ferro em substratos sólidos, tais como a celulose bacteriana (CB), que é um polímero biodegradável.

Há pouco mais de uma década, investigações sobre o uso de CB em aplicações ambientais foram surgindo e, especificamente para tratamento de efluentes, elas mostram que esses materiais são frequentemente utilizados como adsorventes para remover íons de metais pesados e corantes orgânicos (Marghaki *et al.*, 2022; Syeda e Yap, 2022), ou como membranas para a separação de óleo em água (Hu *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021). Quando aplicadas em POA, pesquisas exploraram a fotocatalise heterogênea, onde o dióxido de titânio (TiO_2) geralmente atua como o fotocatalisador em compósitos de CB/ TiO_2 (Qian, Xu e Xu, 2024; Wahid *et al.*, 2022)

Assim, o presente trabalho teve por objetivo promover a degradação de uma mistura de corantes têxteis via processo foto-Fenton utilizando como catalisador um nanocompósito de CB/hematita.

Materiais e Métodos

Inicialmente, foi realizada a produção da celulose bacteriana (CB) utilizando a bactéria *Komagataeibacter hansenii* (cepa UCP-1619). O cultivo da bactéria foi feito em meio de cultura Hestrin-Schramm sólido estéril e o processo produtivo da celulose se deu através do processo de fermentação, conforme descrito por Santana *et al.* (2023). Já a síntese de hematita seguiu a metodologia descrita por Liao *et al.* (2018).

Após a síntese da hematita foi realizada sua caracterização inicial via espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). O espectro de FT-IR foi obtido utilizando a técnica de reflexão total atenuada (ATR), sendo empregado um espectrômetro de infravermelho (PerkinElmer, Spectrum 400). O intervalo de medição na faixa do infravermelho médio variou de 4000 a 400 cm^{-1} , sendo os dados coletados com resolução de 4 cm^{-1} em 64 varreduras.

Por último, foi realizada a preparação dos compósitos CB/hematita através de um método *ex situ*, com a imobilização do catalisador (hematita) através do procedimento sugerido por Sriplai *et al.* (2018). Preparou-se uma suspensão aquosa de hematita (40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e, em seguida, as membranas de CB foram imersas sob agitação mecânica (180 rpm, 30°C, 1 h). Após este período os nanocompósitos (NC) foram removidos da suspensão, lavados com água destilada, expostos a vibrações ultrassônicas em banho ultrassônico (2 h) e secos em estufa.

Nos ensaios de degradação, utilizou-se uma solução aquosa contendo $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ da mistura dos corantes preto direto 22 (PD22), vermelho direto 23 (VD23), vermelho direto 227 (VD227) e azul reativo 21 (AR21). A quantificação ao longo dos ensaios foi realizada através de um espectrofotômetro de ultravioleta/visível (UV/Vis), no comprimento de onda característico (λ) (508 nm) da mistura de corantes (Santana, 2021).

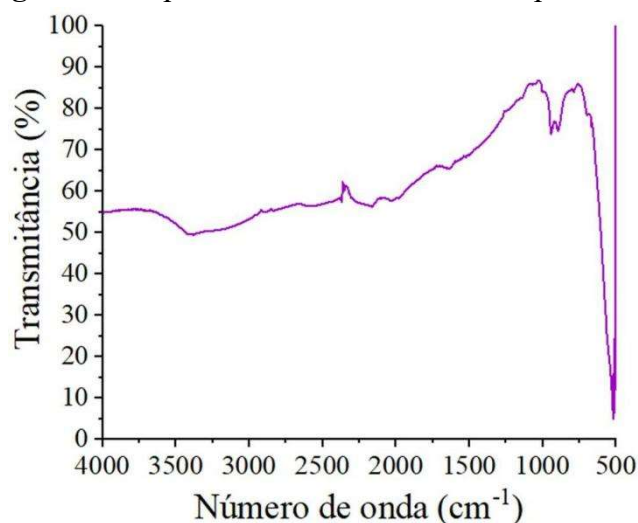
Os testes foram iniciados com a avaliação do contributo do processo adsorptivo e, em seguida, realizaram-se ensaios iniciais para verificar a eficácia de tratamento via processo foto-Fenton utilizando o compósito CB/hematita, bem como ensaios controle de fotólise e fotoperoxidação. Em todos eles, a solução de trabalho foi submetida a tratamento por 2 h, em reatores de bancada com radiações solar artificial (lâmpada *sunlight*, OSRAM, 300 W) e UV-C (empregando 3 lâmpadas dispostas em paralelo, com 30 W cada). Os experimentos foram realizados em triplicata, retirando-se alíquotas nos tempos de 10 a 120 min, e avaliando a solução em pH 5 (natural) e pH 3. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi utilizado como agente oxidante ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e 5 unidades de NC como o catalisador das reações.

Resultados e Discussão

Síntese e caracterização da hematita

Após a síntese da hematita, realizou-se a sua caracterização inicial via espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). O espectro de FT-IR (Figura 1) foi obtido utilizando a técnica de reflexão total atenuada (ATR), conforme descrito anteriormente.

Figura 1 – Espectro de FT-IR da hematita produzida.



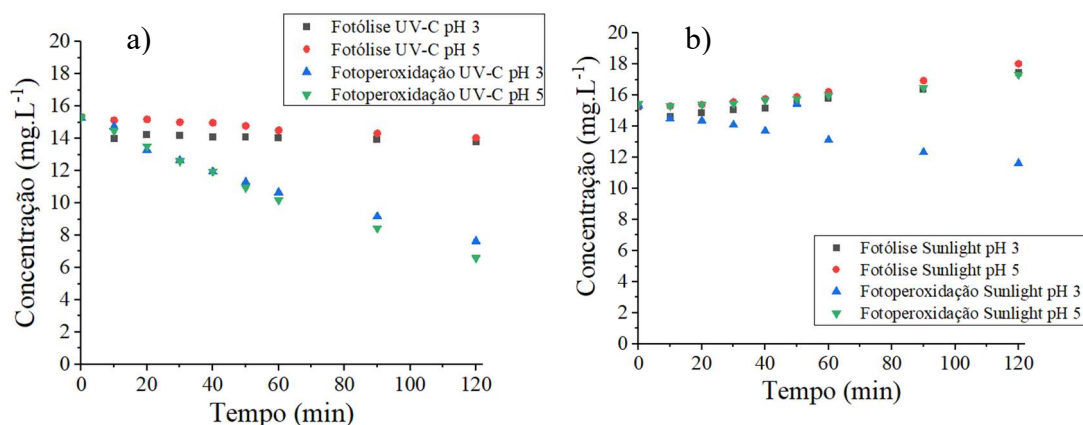
Conforme pode ser observado na Figura 1, o espectro obtido apresentou inicialmente bandas vibracionais em torno de 3400 e 1600 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H e às vibrações de flexão da água molecular adsorvida na superfície, respectivamente. Segundo Vinayagam *et al.* (2022) e Poupi *et al.* (2023), a presença destas bandas está associada ao método de síntese do material, que se deu em solução aquosa.

Além disso, conforme Shenoy *et al.* (2020), as bandas de absorção observadas na faixa de 1000 a 500 cm^{-1} são geralmente atribuídas a vibrações de íons metálicos na rede cristalina. Em específico, as bandas detectadas em torno de 500 cm^{-1} correspondem ao modo de estiramento Fe-O da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Poupi *et al.*, 2023). Tal constatação permitiu o prosseguimento dos estudos utilizando o material sintetizado, uma vez que garante a presença de ferro para interagir como catalisador das reações do processo foto-Fenton.

Degradação da mistura de corantes têxteis via processos oxidativos avançados clássicos

A variação média da concentração da solução de trabalho para cada um dos tratamentos realizados está representada na Figura 2. Tanto para o processo de fotoperoxidação como o de fotólise, o estudo foi conduzido ao longo de 120 min.

Figura 2 – Ensaio de avaliação do contributo dos processos de fotólise e fotoperoxidação para: a) reator com radiação UV-C e b) reator com radiação solar artificial (*sunlight*).



Conforme pode ser observado na Figura 2 a), o contributo da fotólise é baixo, ou seja, pouco significativo para o tratamento utilizando a radiação UV-C, uma vez que foram observadas reduções na concentração da solução de trabalho de apenas 9,72 e 8,41% para os pH 3 e 5, respectivamente. Já em relação à radiação solar artificial (Figura 2 b)), observa-se um aumento da concentração ao empregar este tipo de tratamento, fato que pode estar associado à presença de produtos reacionais no processo, indicando a ineficiência da fotólise para tratamento da solução de trabalho com esse tipo de radiação. Além disso, ainda analisando a Figura 2, para ambas as radiações, a fotoperoxidação apresentou um contributo relevante, apresentando percentuais de degradação de até 57% para a radiação UV-C (pH 5) e de 24% para a radiação solar artificial, em pH 3. Isso era esperado tendo em vista que a presença do agente oxidante facilita o processo de mineralização dos corantes (Amorim *et al.*, 2020).

Ao realizar uma análise comparativa das radiações utilizadas, constatou-se que o uso de fonte luminosa empregando lâmpadas UV-C conduziu a uma maior eficiência do tratamento proposto. Este fato está relacionado a faixa de comprimento de onda de 100 a 280 nm, em que acontece quebra homolítica do H_2O_2 e ocorre a emissão dos fótons pelo tipo de radiação mencionado. Desse modo, consegue-se compreender porque existe uma maior formação de radicais hidroxilas quando comparada com a radiação solar artificial, a qual apesar de emitir

fótons nas regiões do UV-A e UV-C, o faz com menor intensidade quando comparado com as radiações avaliadas separadamente (Barbosa *et al.*, 2019; Rosa *et al.*, 2020).

Por fim, no tocante ao contributo do processo adsorptivo, foram realizados testes com a solução de trabalho em seu pH natural. Para isso, foram colocadas 5 membranas dos nanocompósitos em contato com essa solução pelo período de 2 h, sendo retiradas alíquotas com 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 e 120 min. Entretanto, ao final dos ensaios foram obtidos percentuais de remoção menores que 0,2%, indicando que o processo adsorptivo é insignificante para o presente estudo. Tal conclusão é similar aos resultados obtidos por Li *et al.* (2020), que fizeram uso de hematita para degradar POP. Além disso, pode-se inferir a possibilidade de que esse pequeno percentual de remoção obtido se refira à adsorção da mistura de corantes na pequena parte da superfície do substrato (membrana de celulose) que não estava ocupada pela hematita. Assim, pode-se afirmar que os NC produzidos não apresentam características adsorptivas, favorecendo suas propriedades catalíticas.

Em seguida, foram realizados ensaios com o POA foto-Fenton, os quais conduziram a percentuais médios de degradação de 59,96% para a radiação solar artificial (pH =3), 60,99% para a radiação UV-C (pH 3) e 57,94% para a radiação UV-C (pH 5). Os ensaios envolvendo radiação solar artificial em pH 5 apresentaram o mesmo padrão de aumento de concentração. Vale salientar ainda que, sem otimização das variáveis, o emprego do processo foto-Fenton com uso dos nanocompósitos como catalisador elevou a degradação da fotoperoxidação tanto ao fazer uso da radiação *sunlight* quanto da radiação UV-C, indicando a eficiência do material sintetizado em atuar como o catalisador da reação de formação de radicais hidroxila.

Conclusões

Com base nos resultados apresentados, fica claro que o uso de radiação UV-C demonstrou ser mais eficiente em comparação com a radiação solar artificial. Isto pôde ser atribuído à sua capacidade de gerar radicais hidroxila de forma mais intensa, devido à sua faixa de comprimento de onda específica, o que facilitou a quebra homolítica do H_2O_2 . Em contraste, apesar de também emitir fótons nas regiões UV-A e UV-C, a radiação solar artificial mostrou-se menos eficaz devido à menor intensidade de emissão nessas faixas específicas. Quanto ao compósito CB/hematita, ele apresentou propriedades catalíticas significativas, indicando sua viabilidade como catalisador para a formação de radicais hidroxila no processo foto-Fenton. Ademais, os resultados também evidenciaram que o processo adsorptivo neste compósito foi insignificante para a remoção dos contaminantes estudados. Assim, conclui-se que, no futuro, uma otimização dos parâmetros experimentais é essencial para maximizar a eficiência dos POA no tratamento de efluentes.

Agradecimentos

FACEPE, CNPq, FACEPE (APQ 0947-3.06/22), FADE/UFPE e Lavanderia Nossa Senhora do Carmo (Caruaru -PE).

Referências

- Aghdasinia, H.; Khataee, A.; Sheikhi, M.; Takhtfiroozeh, P. Pilot plant fluidized-bed reactor for degradation of basic blue 3 in heterogeneous Fenton process in the presence of natural magnetite. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, 36(4), 1039-1048, 2017.
- Amorim, N. D. O.; Do Nascimento, G. E.; Charamba, L. V. C.; Da Rocha Santana, R. M.; Da Silva, P. M.; Napoleão, T. H.; Napoleão, D. C. Direct red 83 textile dye degradation using photoperoxidation and photo-Fenton: Kinetic studies, toxicity and neural networks modeling. **Ciência e Natura**, 42, e41-e41, 2020.
- Barbosa, A. A.; Aquino, R. V. S.; Neves, N. S. C. S.; Dantas, R. F.; Duarte, M. M. M. B.; Rocha, O. R. S. Kinetic study of dye removal using TiO₂ supported on polyethylene terephthalate by advanced oxidation processes through neural networks. **Water Science and Technology**, 79(6), 1134-1143, 2019.
- Erdoğan, M. K.; Karakişla, M.; Saçak, M. Morphologically different silver particles decorated-conductive poly(o-anisidine)/wool fabric composites and investigation of catalytic activity in reduction of methylene blue. **Materials Chemistry and Physics**, 225, 72-83, 2019.
- Iqbal, A.; Yusaf, A.; Usman, M.; Hussain Bokhari, T.; Mansha, A. Insight into the degradation of different classes of dyes by advanced oxidation processes; a detailed review. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 1-35, 2023.
- Ismail, G. A.; Sakai, H. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. **Chemosphere**, 291, 132906, 2022.
- Jalalah, M.; Nabi, Z.; Anjum, M. N.; Ahmad, M. N.; Haq, A. U.; Qadir, M. Bç; Harraz, F. A. Facile Synthesis of Poly(o-anisidine)/Graphitic Carbon Nitride/Zinc Oxide Composite for Photo-Catalytic Degradation of Congo Red Dye. **Catalysts**, 13(2), 239, 2023.
- Kamarudin, N. S.; Jusoh, R.; Setiabudi, H. D.; Sukor, N. F.; Shariffuddin, J. H. Potential nanomaterials application in wastewater treatment: Physical, chemical and biological approaches. **Materials Today: Proceedings**, 42(1), 107-114, 2021.
- Krithiga, T.; Sathish, S.; Renita, A. A.; Prabu, D.; Lokesh, S.; Geetha, R.; Sillanpaa, M. Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis. **Science of The Total Environment**, 831, 154808, 2022.
- Li, G.; Wang, C.; Yan, Y.; Yan, X.; Li, W.; Feng, X.; Yin, H. Highly enhanced degradation of organic pollutants in hematite/sulfite/photo system. **Chemical Engineering Journal**, 386, 124007, 2020.
- Liao, X.; Luo, J.; Wu, J.; Fan, T.; Yao, Y.; Gao, F.; Qian, Y. A sensitive DNA zyme-based electrochemical sensor for Pb²⁺ detection with platinum nanoparticles decorated TiO₂/α-Fe₂O₃ nanocomposite as signallabels. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 829, 129-137, 2018.
- Lum, P. T.; Foo, K. Y.; Zakaria, N. A.; Palaniandy, P. Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: a review. **Materials Chemistry and Physics**, 241, 122405, 2020.
- Manna, M.; Sen, S. Advanced oxidation process: A sustainable technology for treating refractory organic compounds present in industrial wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, 30(10), 25477-25505, 2023.
- Marghaki, N. S.; Jonoush, Z. A.; Rezaee, A. Chromium (VI) removal using microbial cellulose/nano-Fe₃O₄@polypyrrole: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Materials Chemistry and Physics**, 278, 125696, 2022.
- Poupi, A. B. M.; Nchimi, K.; Nguele, R.; Iqbal, M.; Poulouse, V.; Sasaki, K.; Saibi, H. An experimental study on the effect of alumina nanocomposites on asphaltene precipitation. **Petroleum Science and Technology**, 1-21, 2023.
- Qian, X.; Xu, Y.; Xu, Y. Bacterial cellulose based TiO₂-CdS nanocomposite gel with enhanced photocatalytic activity for adsorptive degradation of cationic dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, 259(1), 127873, 2024.
- Qiao, J.; Xiong, Y. Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants. **Journal of Water Process Engineering**, 44, 102308, 2021.
- Queiroz, M. T. A.; Queiroz, C. A.; Alvim, L. B.; Sabará, M. G.; Leão, M. M. D.; Amorim, C. C. D. Restructuring in the flow of textile wastewater treatment and its relationship with water quality in Doce River, MG, Brazil. **Gestão & Produção**, 26, 2019.



Rosa, J. M.; Tambourgi, E. B.; Vanalle, R. M.; Gamarra, F. M. C.; Santana, J. C. C.; Araújo, M. C. Application of continuous H_2O_2/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents. **Journal of cleaner production**, 246, 119012, 2020.

Rueda-Márquez, J. J.; Levchuk, I.; Manzano, M.; Sillanpää, M. Toxicity reduction of industrial and municipal wastewater by advanced oxidation processes (Photo-Fenton, UVC/ H_2O_2 , Electro-Fenton and Galvanic Fenton): a review. **Catalysts**, 10(6), 612, 2020.

Santana, R. M. R.; Napoleão, D. C.; Santos Júnior, S. G.; Gomes, R. K. M.; Moraes, N. F. S.; Zaidan, L. E. M. C.; Elihimas, D. Rafael M.; Nascimento, G. R. E.; Duarte, M. M. M. B. Photo-Fenton process under sunlight irradiation for textile wastewater degradation: monitoring of residual hydrogen peroxide by spectrophotometric method and modeling artificial neural network models to predict treatment. **Chemical Papers**, 75, 1, 2021.

Santana, R. M. R.; Napoleão, D. C.; Rodriguez-Diaz, J. M.; Gomes, R. K. M.; Silva, M. G.; Garcia, R. R. P.; Duarte, M. M. M. B. Original nanostructured bacterial cellulose/pyrite composite: Photocatalytic application in advanced oxidation processes. **Chemosphere**, 319, 137953, 2023.

Šutka, A.; Šutka, A.; Vanags, M.; Spule, A.; Eglītis, R.; Vihodceva, S.; Mežule, L. Identifying Iron-Bearing Nanoparticle Precursor for Thermal Transformation into the Highly Active Hematite Photo-Fenton Catalyst. **Catalysts**, 10(7), 778, 2020.

Syeda, H. I.; Yap, P. A review on three-dimensional cellulose-based aerogels for the removal of heavy metals from water. **Science of The Total Environment**, 807, 150606, 2022.

Vinayagam, R.; Patnaik, Y.; Brijesh, P.; Prabhu, D.; Quadras, M.; Pai, S.; Selvaraj, R. Superparamagnetic hematite spheroids synthesis, characterization, and catalytic activity. **Chemosphere**, 294, 133730, 2022.

Wahid, F.; Zhao, X. Q.; Cui, J. X.; Wang, Y. Y.; Wang, F. P.; Jia, S. R.; Zhong, C. Fabrication of bacterial cellulose with TiO_2-ZnO nanocomposites as a multifunctional membrane for water remediation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 620, 1-13, 2022.

You, Y.; Huang, S.; Chen, M.; Parker, K. M.; He, Z. Hematite/selenium disulfide hybrid catalyst for enhanced Fe (III)/Fe (II) redox cycling in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, 424, 127376, 2022.

Yuan, K.; Jiang, L.; Xing, Y.; Zhang, J.; Zhang, J.; Ye, X.; Liu, C. Facile synthesis and study of functional porous organic polyaminals with ultrahigh adsorption capacities and fast removal rate for rhodamine B dye. **Microporous and Mesoporous Materials**, 344, 112234, 2022.