

## Preparação, caracterização e avaliação catalítica do compósito Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/grafite em reação foto-Fenton

### Preparation, characterization and catalytic evaluation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphite composite in photo-Fenton reaction

Patrícia Grassi<sup>1</sup>, Fernanda Caroline Drumm<sup>1</sup>,  
Jordana Georgin<sup>2</sup>, Denise Tonato<sup>1</sup>, Edson Luiz Foletto<sup>1</sup>,  
Sérgio Luiz Jahn<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Maria, CEP: 97105-900, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil.

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Civil - Universidade Federal de Santa Maria, CEP: 97105-900, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil.

e-mail: engpatriciagrassi@gmail.com, fernandacarolinedrumm@hotmail.com, denise.tonato@hotmail.com, efoletto@gmail.com, jahn@sma.ufsm.br, jordana\_gin@hotmail.com

#### RESUMO

Neste trabalho, compósito Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/grafite foi preparado e usado como um catalisador em reação foto-Fenton para a descoloração de solução aquosa contendo o corante amaranth sob irradiação de luz visível. Amostras com diferentes teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados sobre grafite foram preparadas e caracterizadas por difração de raios-X (DRX), adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O aumento do teor de ferro nos compósitos resultou em uma superior área de superfície específica. Através da metodologia de superfície de respostas gerada a partir do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), verificou-se uma eficiência máxima de descoloração da solução de corante de 93% nas condições experimentais ótimas de reação foto-Fenton (pH = 2,5, quantidade de catalisador = 0,35 g L<sup>-1</sup> e razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Σ elementos mineralizáveis: 4,7). Portanto, o compósito Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/grafite pode ser utilizado como um potencial catalisador foto-Fenton para a degradação do corante amaranth em efluentes líquidos.

**Palavras-chave:** foto-Fenton; compósito, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/grafite, descoloração, amaranth, DCCR.

#### ABSTRACT

In this work, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphite composite was prepared and used as a catalyst in photo-Fenton reaction for the decolorization of amaranth dye from aqueous solution under visible light irradiation. Samples with different Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents supported on graphite were prepared and characterized by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption-desorption and scanning electron microscopy (SEM). The increase of the iron content in the composites resulted in a superior specific surface area. The response surface methodology generated from the Rotational Central Composite Design (RCCD) showed a maximum efficiency in the decolorization of the dye solution of 93% under the optimal experimental conditions of photo-Fenton reaction (pH = 2.5, amount of catalyst = 0.35 g L<sup>-1</sup> and molar ratio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Σ mineralizable compounds: 4.7). Therefore, the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphite composite can be used as a potential photo-Fenton catalyst for the degradation of amaranth dye from liquid effluents.

**Keywords:** photo-Fenton, composite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphite, decolorization, amaranth, RCCD.

#### 1. INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, o ambiente encontra-se em ameaça constante devido à descarga não controlada de compostos nocivos à água, ar ou solo, sendo que este problema é mais recorrente em países em desenvolvimento [1]. Devido à rápida industrialização e crescimento da população mundial, um grande número de produtos químicos tem sido introduzido no ambiente sem tratamento prévio adequado [2]. Assim, caso esses não sejam removidos por métodos adequados, podem causar riscos a vida humana e ao meio aquático [3, 4,5-6]. Portanto, o desenvolvimento de novas estratégias para o tratamento de água para descarte no meio ambiente torna-se

necessário.

Tecnologias como tratamento biológico [7], adsorção [8], filtração [9], coagulação [10] e tecnologias de membrana [11] têm sido empregadas no tratamento de águas contaminadas por efluentes industriais. Entretanto, esses processos podem não ser adequados de forma satisfatória para remover determinados tipos de contaminantes.

Dessa forma, algumas das tecnologias mais promissoras para o tratamento de águas residuais estão relacionadas aos processos oxidativos avançados (POAs) [6-12], que utilizam espécies oxidantes fortes, tais como radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), para a decomposição de compostos orgânicos formando espécies como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e orgânicos de cadeia curta [13]. Dentre os POAs, o processo foto-Fenton tem se destacado em função da sua satisfatória atividade e uso de radiação UV-vis/solar para ativação do sistema, tornando o processo sustentável do ponto de vista energético [14]. Dentre os materiais empregados no sistema foto-Fenton heterogêneo, o óxido de ferro tem sido muito utilizado devido a sua alta estabilidade, permitindo a sua reutilização [15-16].

Um dos problemas relacionados à utilização do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) baseia-se no fato de que, no momento da síntese destes materiais, formam-se aglomerados de partículas de grande tamanho, de forma que somente pequena parte de sua superfície é efetiva para catalisar a reação de oxidação [17-18]. Uma alternativa para contornar este problema consiste em suportar o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na superfície de outros materiais, tornando-o altamente disperso e bem distribuído sobre a superfície do suporte [17,18,19-20]. Vários materiais têm sido usados como suporte de óxidos de ferro, tais como zeólita [17,18,19,20-21], sílica [22], carvão ativado [23] e óxido de grafeno [24]. Entretanto, trabalhos relacionando a utilização de grafite como suporte para óxido de ferro e seu uso como um catalisador foto-Fenton não tem sido reportado na literatura ainda.

Assim, o objetivo deste trabalho consistiu na preparação e caracterização do compósito  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /grafite e sua avaliação como catalisador na reação foto-Fenton para a descoloração do corante amaranço sob luz visível. Foram preparados materiais compósitos contendo diferentes teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1; 2,5; 5; 10 e 15% em peso). As melhores condições operacionais para reação foto-Fenton foram determinadas através da metodologia da superfície de resposta (MSR), onde foi avaliada a influência do pH da solução, quantidade de catalisador e razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis na descoloração de solução do corante amaranço.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

O grafite empregado como suporte foi fornecido pela empresa Sorblin (Brasil). Nitrato férrico nonahidratado [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] e álcool isopropílico, ambos com pureza de 99,5%, foram fornecidos pela Vetec. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, sem nenhuma purificação adicional.

### 2.2 Deposição de óxido de ferro sobre o grafite

A quantidade de nitrato de ferro foi dissolvida em álcool isopropílico, sob agitação, de forma a se obter o percentual mássico desejado no compósito. Após, o grafite foi adicionado a essa solução, mantendo uma proporção de 25 mL de solução por grama de suporte. Na sequência, a mistura foi submetida a um tratamento com ultrassom (Branson Ultrasonic Cleaner 2510R-MT, 40 KHz) a 60 °C, até completa evaporação do álcool isopropílico, gerando o compósito. A formação do óxido de ferro na superfície do grafite ocorreu pela decomposição térmica do nitrato de ferro ao submeter o material a 250 °C por 4 h. Os compósitos foram denominados G1, G2.5, G5, G10 e G15, onde os valores numéricos correspondem aos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (% em peso) impregnados ao grafite.

### 2.3 Caracterização

Os materiais foram caracterizados através de difração de raios-X (DRX), empregando um difratômetro Rigaku modelo Miniflex 300, com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ). As propriedades texturais foram determinadas por adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K, empregando o equipamento ASAP 2020 (Micromeritics), sendo a superfície específica ( $S_{\text{BET}}$ ) determinada pelo método Brunauer, Emmett & Teller (BET) e a distribuição de tamanho de poros e volume de poro pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). A análise da dispersão do óxido de ferro sobre o grafite foi realizada com auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (equipamento TESCAN/VEGAN3).

## 2.4 Delineamento experimental

A avaliação das variáveis de processo no sistema foto-Fenton heterogêneo (pH inicial da solução, quantidade de catalisador ( $\text{g L}^{-1}$ ) e razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis), foi realizada empregando a Metodologia de Superfície de Resposta (MRS), através de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)  $2^3$ , incluindo seis pontos axiais e três pontos centrais, totalizando 17 experimentos. Como variável dependente foi empregada a eficiência de descoloração ( $ED$ , %), e três variáveis independentes: pH inicial da solução, quantidade de catalisador ( $\text{g L}^{-1}$ ) e a razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis, apresentando cinco níveis para cada variável independente (Tabela 1). A faixa de pH avaliada foi de 2 a 4, valores onde a atividade do sistema foto-Fenton é mais efetiva [18]. A razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis empregada ficou na faixa de 1 a 5, e corresponde a quantidade molar de peróxido de hidrogênio necessária para a mineralização completa do corante para a formação dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes nas moléculas do corante vermelho amaranço ( $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ ). O erro puro foi estimado através de três repetições no ponto central. O modelo quadrático encontrado foi validado estatisticamente através da análise de variância (ANOVA), verificando sua qualidade de ajuste pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e seu significado estatísticos pelo teste- $F$ . O programa STATISTICA (trial versão 7) foi usado para gerar as superfícies de respostas.

**Tabela 1:** Níveis codificados e reais das variáveis independentes do DCCR.

Variáveis independentes	Valores reais dos níveis codificados				
	-1,68	-1	0	1	1,68
pH ( $X_1$ )	2	2,4	3	3,6	4
Quantidade de catalisador ( $X_2$ , $\text{g L}^{-1}$ )	0,05	0,13	0,25	0,37	0,45
$\text{H}_2\text{O}_2/\Sigma$ elementos mineralizáveis ( $X_3$ )	1	1,8	3	4,2	5

## 2.5 Ensaios foto-Fenton

Os catalisadores foram avaliados na degradação da molécula corante amaranço (fórmula química;  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ ; massa molar:  $604,47 \text{ g mol}^{-1}$ ). Os ensaios foram realizados em um reator de vidro de 250 mL, sob agitação magnética, empregando luz visível como fonte de irradiação (comprimentos de onda ao redor de 400-500 nm), através do uso de uma lâmpada fluorescente comercial (85W, Empalux) localizada a 10 cm da superfície da solução aquosa de corante. A intensidade da irradiação foi mensurada através de um luxímetro, sendo de  $3,8 \text{ mW cm}^{-2}$ . Os ensaios foram realizados a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  empregando solução do corante (100 mL) com concentração inicial de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Inicialmente, ajustou-se o pH do meio reacional com solução de ácido sulfúrico (0,1 M). Na sequência, adicionou-se o catalisador e manteve-se sob agitação por 30 min, tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção. Após, adicionou-se o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e a lâmpada foi acionada, dando início à reação. Alíquotas de 3 mL foram coletadas em períodos de tempo pré-estabelecidos, centrifugadas para a remoção do catalisador, e logo após, analisadas através da leitura da absorbância em espectrofotômetro de UV-vis (Bel Photonics, SP1105) em comprimento de onda de 525 nm. A eficiência na descoloração da solução de corante ( $ED$ , %) foi calculada empregando a Equação (1):

$$ED(\%) = \left[ \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

Onde:  $C_0$  é a concentração inicial de corante após de atingir o equilíbrio de adsorção, e  $C_t$  é a concentração do corante no tempo de reação  $t$ .

A fim de avaliar a estabilidade química das amostras de compósitos durante a reação, o teor de ferro porventura lixiviado no meio reacional foi determinado por espectrometria de absorção atômica de chama (equipamento Agilent 240FS) em 30 min de reação.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização do grafite e compósitos

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X (Figura 1a) e microscopia eletrônica de varredura (Figura 1b) do grafite. Na Figura 1a, é possível observar o pico característico do grafite, localizado em  $2\theta = 26,4^\circ$  [25-

26]. Na Figura 1b, pode-se observar que o tamanho das partículas de grafite foi abaixo que 50  $\mu\text{m}$ , apresentando-se na forma lamelar, o qual é característico para este tipo de material [27].

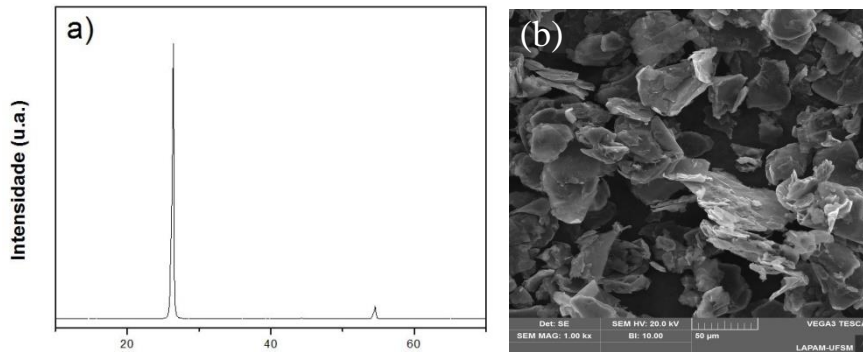


Figura 1: (a) Difratoograma de raios-X e (b) imagem MEV do grafite.

No difratograma de raios-X dos compósitos (Figura 2), pode-se observar apenas o pico característico do grafite, centrado em  $2\theta = 26,4^\circ$ , conforme também observado na Figura 1a. Nenhum pico característico do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi observado, indicando que esse elemento pode encontrar-se muito bem distribuído sobre a superfície do grafite [17,18-19] e, também, devido ao elevado coeficiente de absorção do ferro (233,6) comparado ao do carbono (4,2). Além disso, observou-se que o aumento do teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ocasionou a redução da intensidade dos picos de difração, devido ao elevado coeficiente de absorção do ferro [28].

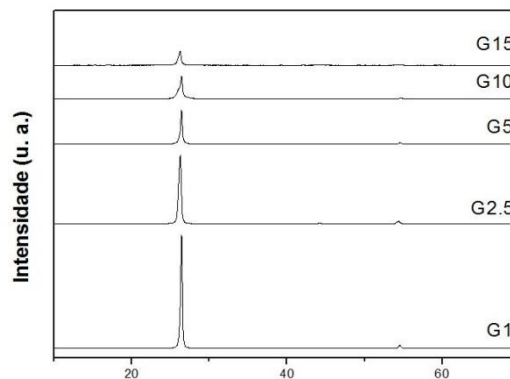
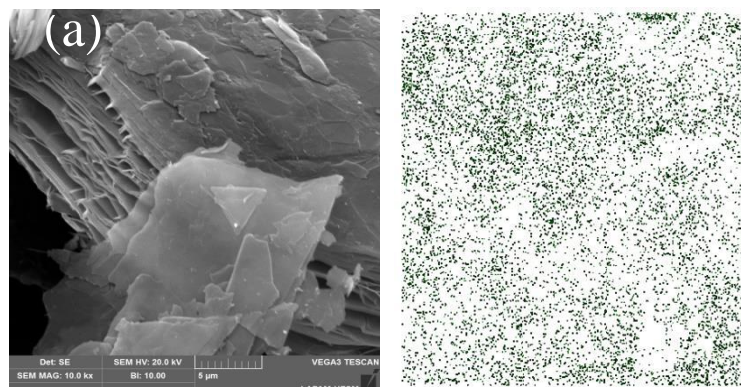
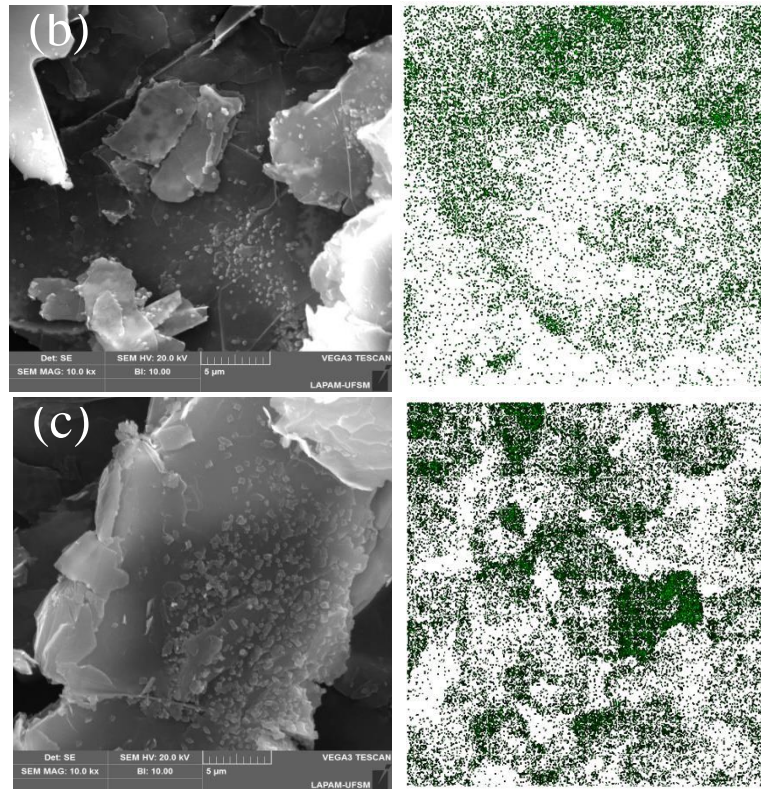


Figura 2: Difratoograma de raios-X dos compósitos.

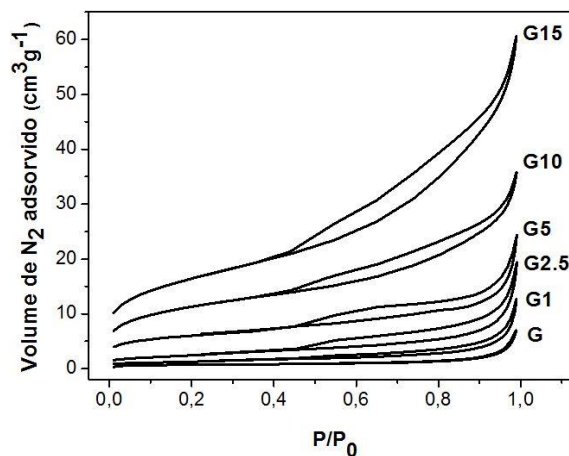
Nas imagens de microscopia de eletrônica varredura e mapeamento do ferro (Figura 3) dos compósitos (G2.5, G5 e G10), é possível constatar que a fase ativa ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) encontra-se bem distribuída na superfície do grafite. As imagens de mapeamento de ferro mostram maior quantidade desse elemento com o aumento do teor de óxido de ferro nos compósitos.





**Figura 3:** Imagens MEV e mapeamento do óxido de ferro para as amostras (a) G2.5, b (G5) e (c) G10.

A Figura 4 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção do grafite (G) e dos compósitos contendo diferentes teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (G1, G2.5, G5, G10, G15). É possível constatar que a deposição da fase ativa ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sobre o grafite proporcionou elevação no volume de  $\text{N}_2$  adsorvido, sendo este valor crescente com a elevação do teor de óxido de ferro incorporado. As isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  da amostra de grafite apresentou um comportamento do tipo II, sem histerese, característico de estrutura não porosa, enquanto todos os compósitos apresentaram comportamento mais próximo de isotermas do tipo IV, com histerese do tipo  $\text{H}_3$ , característico de materiais mesoporosos [25]. Este comportamento mesoporoso pode ser atribuído à presença de óxido de ferro na superfície do grafite, uma vez que o comportamento das isotermas de adsorção-dessorção do óxido de ferro é correspondem a um material mesoporoso [19].



**Figura 4:** Isotermas de adsorção-dessorção do grafite e dos compósitos.

Na Tabela 2, é possível verificar que a incorporação de óxido de ferro ocasionou a elevação da área de superfície específica dos compósitos. Por outro lado, a diminuição do diâmetro médio e do volume total de

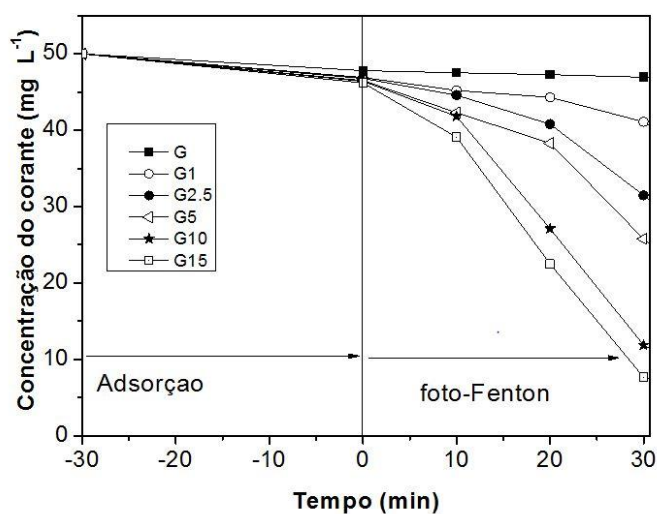
poros dos compósitos pode ser atribuída à redução dos espaços vazios existentes no grafite ocupados pelas partículas de óxido de ferro, uma vez que essas partículas possuem tamanho em escala nanométrica [17].

**Tabela 2:** Propriedades texturais do grafite e dos compósitos.

Amostra	Área de superfície (BET) ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Diâmetro médio do poro (nm)	Volume total de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
Grafite	3,6	21,8	0,0297
G1	4,5	19,1	0,0211
G2.5	8,8	15,2	0,0195
G5	10,7	13,7	0,0162
G10	22,2	11,4	0,0083
G15	38,9	8,6	0,0073

### 3.2 Avaliação catalítica dos compósitos

Os compósitos  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{grafite}$  foram avaliados quanto a sua capacidade de remoção de cor da solução na reação foto-Fenton (Figura 5). As condições utilizadas nos experimentos foram àquelas do ponto central do planejamento de experimentos (pH: 3; quantidade de catalisador:  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis: 3). Todos os ensaios foram realizados para um volume de 100 mL de corante ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Conforme mostrado na Figura 5, o grafite (G) apresentou eficiência de degradação desprezível. Constatou-se que a elevação do teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  depositado sobre o grafite proporcionou uma maior atividade catalítica, já que a diminuição da concentração do corante foi maior para os catalisadores contendo maiores teores de óxido de ferro. As concentrações do corante em 30 min de reação empregando os catalisadores G1, G2.5, G5, G10 e G15 foram de 41, 32, 26, 12 e  $8 \text{ mg L}^{-1}$ , correspondendo a conversões de 12, 32, 44, 76 e 80 %, respectivamente. Além disso, pode-se destacar que a elevação do teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 10% (amostra G10) para 15% (amostra G15) não proporcionou substancial ganho de atividade. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que o uso de uma quantidade de óxido de ferro acima de 10% pode formar multicamadas desse composto sobre a superfície do suporte, e conseqüentemente, tornando uma parte da fase ativa inacessível às moléculas reagentes. Em função destes resultados, optou-se pelo uso do catalisador G10 na realização dos ensaios posteriores, visando a determinação das melhores condições operacionais no sistema foto-Fenton pelo emprego do DCCR.



**Figura 5:** Redução da concentração do corante em função do tempo de reação para os diferentes catalisadores.

### 3.3 Determinação das melhores condições operacionais

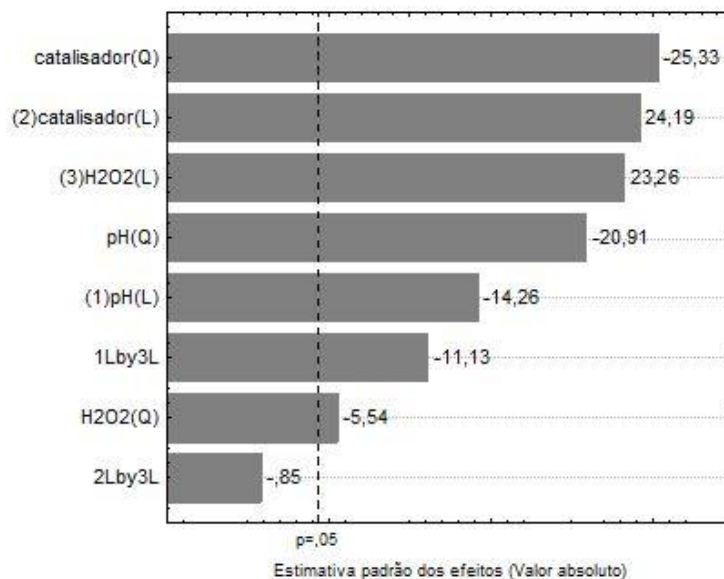
Na Tabela 3 encontra-se o delineamento dos experimentos e a eficiência de descoloração usando a amostra G10 para 30 min de reação foto-Fenton. Este tempo foi tomado para comparação dos experimentos, uma vez que se encontra na faixa onde a cinética de descoloração tem comportamento linear. É possível constatar que a maior descoloração da solução de corante (91,71 %) foi verificada no ensaio número 7, onde o pH inicial da solução foi de 2,4, empregando 0,37 g L<sup>-1</sup> de catalisador e razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Σ elementos mineralizáveis de 4,2.

**Tabela 3:** Delineamento composto central rotacional (DCCR) com resultados experimentais para o tempo de 30 min, para uma concentração inicial de corante de 50 mg L<sup>-1</sup>.

Ensaio	pH	Catalisador	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Σ elementos mineralizáveis	ED (%)
1	-1(2,4)	-1(0,13)	-1(1,8)	32,45
2	1(3,6)	-1(0,13)	-1(1,8)	30,80
3	-1(2,4)	1(0,37)	-1(1,8)	53,60
4	1(3,6)	1(0,37)	-1(1,8)	48,72
5	-1(2,4)	-1(0,13)	1(4,2)	67,03
6	1(3,6)	-1(0,13)	1(4,2)	40,95
7	-1(2,4)	1(0,37)	1(4,2)	91,71
8	1(3,6)	1(0,37)	1(4,2)	50,73
9	-1,68(2)	0(0,25)	0(3)	45,69
10	1,68(4)	0(0,25)	0(3)	29,21
11	0(3)	-1,68(0,05)	0(3)	1,050
12	0(3)	1,68(0,45)	0(3)	59,54
13	0(3)	0(0,25)	-1,68(1)	38,43
14	0(3)	0(0,25)	1,68(5)	86,21
15	0(3)	0(0,25)	0(3)	78,66
16	0(3)	0(0,25)	0(3)	75,96
17	0(3)	0(0,25)	0(3)	79,68

### 3.4 Determinação do modelo

Para verificar a significância e o efeito das variáveis e suas interações sobre a eficiência de descoloração, foi gerado o gráfico de Pareto (Figura 6). Com relação aos parâmetros lineares, foi possível constatar que as variáveis quantidade de catalisador e razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Σ elementos mineralizáveis apresentaram significâncias muito próximas e, que ambas apresentaram efeito positivo, indicando que elas afetam de forma positiva a degradação do corante. Porém, o parâmetro linear pH apresentou efeito negativo, indicando que sua elevação no meio reacional é prejudicial à descoloração da solução de corante. Dentre os parâmetros quadráticos, a quantidade de catalisador foi a que apresentou maior significância, seguido pelo pH, com valor pouco inferior, e em terceiro, com baixa significância, a razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Σ elementos mineralizáveis. Todos os efeitos quadráticos apresentaram sinal negativo, indicando que existe um ponto de máximo para estas variáveis. A partir das interações entre as variáveis, a única que apresentou significância foi a interação entre o pH e a quantidade de peróxido adicionados ao meio reacional, com sinal negativo, indicando que o aumento concomitante destes parâmetros afeta de forma negativa a descoloração da solução de corante.



**Figura 6:** Gráfico de Pareto da eficiência de descoloração do amaranço em função das variáveis independentes.

Considerando somente os termos estatisticamente significativos identificados no gráfico de Pareto (Figura 6), a Tabela 4 de análise da variância (ANOVA) e a equação quadrática do modelo (Equação 2) utilizando as variáveis codificadas para prever a eficiência de descoloração foram obtidas.

$$ED(\%) = 77,37 - 7,42X_1 + 12,59X_2 + 12,10X_3 - 11,98X_1^2 - 14,52X_2^2 - 3,17X_3^2 - 7,56X_1X_3 \quad (2)$$

onde:  $X_1$  é o pH,  $X_2$  é a quantidade de catalisador e  $X_3$  é a razão molar  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis.

**Tabela 4:** Análise da variância (ANOVA).

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{CAL}$	$p$ -valor
Regressão	8581,86	8	1072,73	11,20	< 0,05
Resíduo	765,98	8	95,74	-	-
Falta de ajuste	758,59	6	-	-	-
Erro puro	7,39	2	-	-	-
Total	9347,84	16	-	-	-

$$F_{TAB(8,8,0,05)} = 3,23; R^2 = 0,92$$

O valor do  $F$  calculado ( $F_{CAL} = 11,20$ ) foi cerca de 3,5 vezes maior do que o  $F$  tabelado ( $F_{TAB}(5,11, 0,05) = 3,23$ ), indicando que o modelo proposto apresenta significância estatística. O alto coeficiente de correlação verificado ( $R^2 = 0,92$ ) demonstra que o modelo de regressão apresenta correlação satisfatória aos dados experimentais de eficiência de descoloração do corante. Isso indica que, cerca de 92% das variações na eficiência de descoloração da solução são explicadas pelas variáveis independentes consideradas significativas e, apenas 8% da variação não pode ser explicada pelo modelo, em um intervalo de confiança de 95%.

### 3.5 Superfícies de respostas

A fim de mostrar a influência das variáveis de processo na eficiência de descoloração do corante amaranço, foram geradas superfícies de respostas a partir da interação entre as variáveis pH, quantidade de catalisador e razão molar  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis, sendo que a última variável foi considerada na condição mais próxima possível do planejamento de experimento considerando o ponto onde a eficiência de descoloração

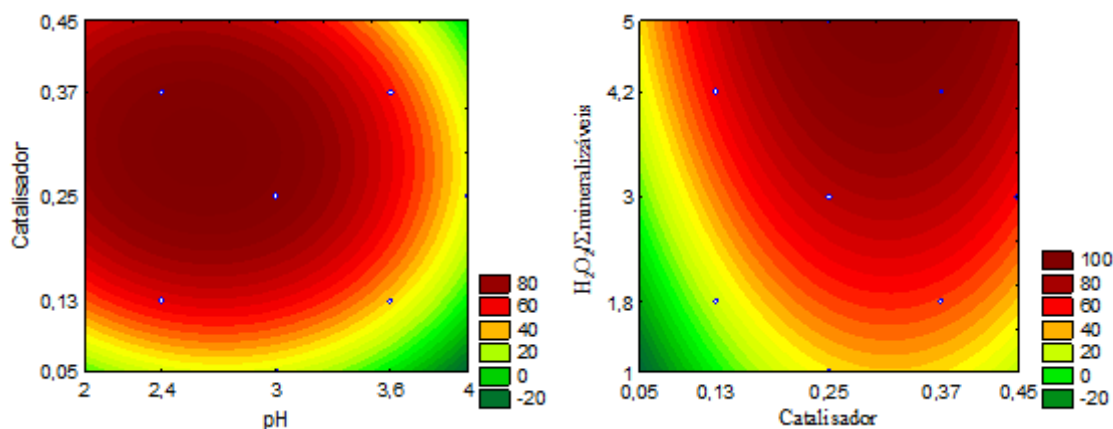


foi máxima (pH = -1; quantidade de catalisador = +1 e  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis = +1).

A Figura 7 apresenta a interação entre pH e quantidade de catalisador (Figura 7a), quantidade de catalisador e  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis (Figura 7b) e, pH e  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis (Figura 7c). A Figura 7a mostra a interação entre pH e quantidade de catalisador, considerando a razão molar  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis de 4,2 (+1). A influência do pH foi avaliada na faixa de 2 a 4. Pode-se verificar que para baixos valores de pH, a eficiência de descoloração é elevada, e passa por um máximo, e a seguir, cai de forma acentuada com a elevação deste parâmetro. A faixa de pH onde a descoloração foi máxima ficou no intervalo de 2,2 a 3,0. Portanto, essa faixa de pH afetou de forma positiva a descoloração do corante amarantho, em virtude de uma maior produção de radicais hidroxila no meio reacional. A influência da quantidade de catalisador foi avaliada na faixa de 0,05 a 0,45 g L<sup>-1</sup>. As quantidades de catalisador empregadas foram baixas em função das elevadas atividades que este catalisador apresentou. Assim, pode-se constatar que a eficiência de descoloração é baixa quando uma pequena quantidade de catalisador é utilizada, aumentando com a elevação deste parâmetro, passando por um intervalo onde a eficiência é máxima e depois diminui novamente. A eficiência de descoloração foi elevada para uma ampla faixa de quantidade de catalisador utilizada (0,23 a 0,38 g L<sup>-1</sup>). A queda na eficiência de descoloração para teores de catalisador superiores a 0,38 g L<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao impedimento da passagem da irradiação de luz no meio reacional quando grandes quantidades de partículas do catalisador estão presentes [19].

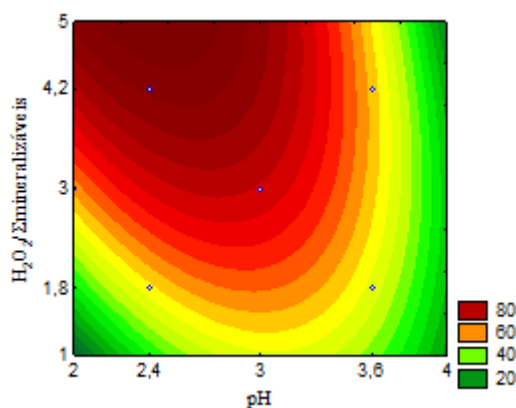
A Figura 7b apresenta dados da influência da quantidade de catalisador e razão molar  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis na eficiência de descoloração, considerando o pH de reação de 2,4 (-1). Pode-se verificar que para baixos valores da razão molar  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis, a eficiência de descoloração é relativamente baixa, aumentando com a elevação deste parâmetro e, atingindo um valor máximo para uma razão  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis de 4,2, mantendo-se constante para valores superiores. Drumm *et al.* [19] verificaram que a adição de elevados teores de peróxido ao meio reacional afetou de forma negativa a eficiência de descoloração do corante tartrazina empregando o catalisador  $Fe_2O_3/ZSM-5$ , sendo esse comportamento atribuído à competição entre o corante e  $H_2O_2$  na adsorção sobre a superfície do catalisador. Porém, não foi verificado este comportamento nesse nosso trabalho, dentro da faixa de peróxido adicionado ao meio reacional, mostrando que não existe competição entre o peróxido e o corante na adsorção sobre os sítios existentes no catalisador. Tal comportamento pode ser atribuído à insignificante adsorção do corante sobre o composto  $Fe_2O_3$ /grafite, conforme mostrado na Figura 5. Com relação à influência da quantidade de catalisador na eficiência de descoloração, o comportamento desta variável é semelhante ao observado na Figura 7a, apresentando eficiência de descoloração elevada para uma ampla faixa de massa de catalisador ensaiada (0,23 a 0,38 g L<sup>-1</sup>).

Na Figura 7c, pode-se verificar que o comportamento e intervalo onde as variáveis pH e razão molar  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis apresentam eficiência máxima de descoloração são as mesmas verificadas nas Figura 7a e Figura 7b.



(a)

(b)



(c)

**Figura 7:** Superfícies de respostas da eficiência de descoloração do amaranço (*DE*, %) em função do (a) pH e quantidade de catalisador, (b) quantidade de catalisador e  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis e, (c) pH e  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis.

A partir das análises das superfícies de respostas, foi possível determinar as condições de reação onde a eficiência de descoloração do corante amaranço é máxima: pH: 2,5, quantidade de catalisador:  $0,35\text{ g L}^{-1}$ , razão molar  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis: 4,7. Nestas condições, segundo o modelo de regressão (Equação 2), a eficiência de descoloração seria de 95%, valor superior ao do experimento 7 que apresentou a maior eficiência de descoloração. Além disso, estas condições não coincidem com nenhum dos 17 ensaios realizados no planejamento de experimento. Então, para confirmar a validade do modelo, foram realizados dois experimentos adicionais usando as condições no ponto ótimo, onde o valor médio encontrado para a eficiência de descoloração do corante foi de 93 %. Assim, estes resultados demonstram que o modelo proposto representa satisfatoriamente o comportamento do sistema nas faixas empregadas neste estudo. Dessa forma, o método MSR pode ser utilizado para determinar as melhores condições operacionais da reação foto-Fenton heterogênea estudada nesse trabalho.

### 3.6 Estabilidade do catalisador

Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: tempo de reação de 30 min empregando as condições operacionais onde a eficiência de descoloração foi máxima: pH: 2,5, quantidade de catalisador:  $0,35\text{ g L}^{-1}$ , razão molar  $H_2O_2/\Sigma$  elementos mineralizáveis: 4,7. Após cada ensaio, o catalisador foi separado por centrifugação e seco a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h antes do próximo experimento. Dados relacionados a eficiência de descoloração, decaimento de atividade e teor de  $Fe_2O_3$  lixiviado em cada ensaio, para três ciclos de reutilização do catalisador G10, são apresentados na Tabela 5. É possível verificar que o compósito apresenta boa estabilidade, já que a eficiência decaiu somente 6,4 % após sua terceira reutilização. Os teores de ferro lixiviado ficaram bem abaixo do valor estabelecido pela legislação ambiental brasileira (CONAMA) [29] para descarte em efluentes, que é de  $15\text{ mg L}^{-1}$ .

**Tabela 5:** Eficiência de descoloração (ED) e lixiviação de ferro do catalisador após três ciclos consecutivos.

Ensaio	ED, %	Diminuição da atividade catalítica (%)	Ferro lixiviado ( $\text{mg L}^{-1}$ )
1	93	0	3,15
2	90	3,2	2,41
3	87	6,4	2,01

## 4. CONCLUSÕES

O compósito  $Fe_2O_3$ /grafite foi preparado com sucesso nesse trabalho através de uma metodologia simples e rápida. Amostras de compósitos contendo diferentes teores de  $Fe_2O_3$  foram preparadas a fim de verificar suas eficiências na descoloração de solução de corante amaranço. Através da metodologia de superfície de resposta gerada no delineamento composto central rotacional (DCCR), o compósito contendo 10% de  $Fe_2O_3$  apre-

sentou uma eficiência de descoloração de 93% sob as condições ótimas de reação foto-Fenton, as quais foram pH = 2,5, quantidade de catalisador = 0,35 g L<sup>-1</sup> e razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Σ elementos mineralizáveis = 4,7. Além disso, alta estabilidade do material foi observada após três ciclos de reutilização, o que demonstra que esse material pode ser usado como um promissor catalisador para a descoloração de solução aquosa contendo corante amaranço no processo foto-Fenton sob irradiação de luz visível.

## 5. AGRADECIMENTOS

A CAPES e CNPq pelo suporte financeiro

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] BORA, L. V., MEWADA, R. K., “Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 76, p.1393–1421, 2017.
- [2] PAL, A., HE, Y., JEKEL, M., *et al.*, “Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle”, *Environment International*, v. 71, p. 46-62, 2014.
- [3] FERNÁNDEZ, C. P., VALLEJO, M., RÓMAN. M.F.S., *et al.*, “Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes. Role and review of the determination methods of reactive oxygen species”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 90, pp.796–820, 2015.
- [4] ORTIZ, I., URIBE, I. O., MOSQUERA C. A., *et al.*, “Advanced technologies for water treatment and reuse”, *AIChE Journal*, v. 61, pp. 3146–3158, 2015.
- [5] RIBEIRO, A.R., NUNES, O.C., PEREIRA, M.F.R., *et al.*, “An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched directive 2013/39 EU”, *Environment International*, v.75, p. 33-51, 2015.
- [6] YANG Y., OK Y.S., KIM K.H., *et al.*, “Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review”, *Science of the Total Environment*, v. 15, pp. 303-320, 2017.
- [7] NAMANE, A., ALI, O., CABANA, H., *et al.*, “Evaluation of Biological Treatments for the Adsorption of Phenol from Polluted Waters”, *Adsorption science & technology*, v.30, pp.521 -532, 2012.
- [8] DOTTO, G. L., SANTOS, J. M. N., RODRIGUES, I. L. *et al.*, “Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin”, *Journal of Colloid and Interface Science.*, v. 446, pp.133–140, 2015.
- [9] KUGLARZ, M., GRÜBEL, K., BOHDZIEWICZ, J., “Chemical precipitation and ammonia air stripping as effective pre-treatment methods before membrane filtration of co-digestion effluents”, *Desalination and water treatment*, v. 55, pp.1672 -1682, 2015.
- [10] KASMI, M., SNOUSSI, M., DAHMENI, A., *et al.*, “Use of thermal coagulation, separation, and fermentation processes for dairy wastewater treatment”, *Desalination and water treatment*, v. 57, pp. 13166 - 13174, 2016.
- [11] LI, L., SUWANATE, S., VISVANATHAN, C., “Performance evaluation of attached growth membrane bioreactor for treating polluted surface water”, *Bioresource Technology*, v. 240, pp.3–8, 2017.
- [12] BELLO, M. M., RAMAN, A.A., “Trend and current practices of palm oil mill effluent polishing: Application of advanced oxidation processes and their future perspectives”, *Journal of Environmental Management*, v.198, pp. 170-182, 2017.
- [13] GÓMEZ-PASTORA, J., DOMINGUEZ, S., BRINGAS, E., *et al.*, “Review and perspectives on the use of magnetic nanophotocatalysts (MNPCs) in water treatment”, *Chemical Engineering Journal*, v. 310, p. 407-427, 2017.
- [14] HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. J., FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C., DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M., *et al.*, “Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, pp. 163-171, 2014.
- [15] SOON, A.N.; HAMEED, B.H., “Heterogeneous Catalytic Treatment of Synthetic Dyes in Aqueous Media Using Fenton and Photo-Assisted Fenton Process”, *Desalination*, v. 269, pp.1–3, 2011.
- [16] SOON, A N., HAMEED, B.H., “Degradation of Acid Blue 29 in Visible Light Radiation Using Iron Modified Mesoporous Silica as Heterogeneous Photo-Fenton Catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, v. 450, pp. 96–105, 2013.

- [17] OLIVEIRA, J. S., MAZUTTI, M. A., DRUMM F.C., *et al.*, “Preparação do sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5 para uso como catalisador na reação foto-Fenton”, *Cerâmica*, v.62, pp.281-287, 2016.
- [18] DRUMM, F. C., OLIVEIRA, J. S., FOLETTO, E. L., *et al.*, “Response surface methodology approach for the optimization of tartrazine removal by heterogeneous photo-Fenton process using mesostructured Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported ZSM-5 prepared by chitin-templating”, *Chemical Engineering Communications*, v. 205, n. 4, pp. 445-455, 2018.
- [19] OLIVEIRA J. S., MAZUTTI M. A., URQUIETA-GONZÁLEZ E. A., *et al.*, “Preparation of Mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported ZSM-5 Zeolites by Carbon-Templating and their Evaluation as Photo-Fenton Catalysts to Degrade Organic Pollutant”, *Materials Research*, v.19 n.6. 2016.
- [20] DRUMM F.C., OLIVEIRA J.S., ENDERS M.S. P., *et al.*, “Use of chitin as a template for the preparation of mesostructured ZSM-5”, *Cerâmica*, v. 64, n. 370, pp. 214-218, 2018.
- [21] HOLZER F., KOPINKE F., GEORGI A., “General Indications of the Reactive Species in a Heterogeneous Fenton-like Reaction Using Fe-Containing Zeolites”, *Applied Catalysis A, General*, v. 398, pp. 44–53, 2011.
- [22] BUKHTIYAROVA, G.A., SHUVAEVA, M.A., BAYUKOV, O.A., *et al.*, “Facile synthesis of nanosized ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the silica support”, *Journal of Nanoparticle Research*, 13:5527, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0542-5>
- [23] CASTRO, C.S., GUERREIRO, M.C., OLIVEIRA, L.C.A., *et al.*, “Iron Oxide Dispersed over Activated Carbon : Support Influence on the Oxidation of the Model Molecule Methylene Blue”, *Applied Catalysis A: General*, v.367, pp.53-58, 2009.
- [24] GUO S., ZHANG G., GUO Y., *et al.*, “Graphene Oxide-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hybrid Material as Highly Efficient Heterogeneous Catalyst for Degradation of Organic Contaminants”, *Carbon*, v.60, pp. 437–444, 2013.
- [25] GUO S., YUAN N., ZHANG G., *et al.*, “Graphene Modified Iron Sludge Derived from Homogeneous Fenton Process as an Efficient Heterogeneous Fenton Catalyst for Degradation of Organic Pollutants”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 238, pp.62–68, 2017.
- [26] LIU, Y., JIN, W., ZHAO, Y., *et al.*, “Enhanced Catalytic Degradation of Methylene Blue by α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene Oxide via Heterogeneous Photo-Fenton Reactions”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 206, pp.642–52, 2017.
- [27] ROMERO, A., LAVIN-LOPEZ, M. P., SANCHEZ-SILVA, L., *et al.*, “A Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 203, pp. 284-292, 2018.
- [28] CULLITY B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2 ed., Apêndix 8, 1978.
- [29] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011.

## ORCID

Patrícia Grassi	<a href="https://orcid.org/0000-0001-7193-4028">https://orcid.org/0000-0001-7193-4028</a>
Jordana GeorGIN	<a href="https://orcid.org/0000-0003-1692-565X">https://orcid.org/0000-0003-1692-565X</a>
Fernanda Caroline Drumm	<a href="https://orcid.org/0000-0002-0733-0446">https://orcid.org/0000-0002-0733-0446</a>
Denise Tonato	<a href="https://orcid.org/0000-0002-3922-7654">https://orcid.org/0000-0002-3922-7654</a>
Edson Luiz Foletto	<a href="http://orcid.org/0000-0003-2443-7445">http://orcid.org/0000-0003-2443-7445</a>
Sèrgio Luiz Jahn	<a href="https://orcid.org/0000-0001-6552-142X">https://orcid.org/0000-0001-6552-142X</a>