

ESTUDO DA EFICIÊNCIA CATALÍTICA DE COMPÓSITOS DE ESTRUTURAS METALORGÂNICAS E FERRITA DE COBALTO APLICADOS À REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES EM EFLUENTE LÍQUIDO

Natália Luiza Heinen (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Jean Halison de Oliveira, Emerson Marcelo Giroto (Orientador). E-mail: emgirotto@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas e da Terra,
Departamento de Química, Maringá, PR.

Área de avaliação: Ciências Exatas e da Terra / Subárea: Química.

Palavras-chave: Estruturas Metalorgânicas (MOFs - *Metal-Organic Frameworks*), ferrita de cobalto, azul de metileno.

RESUMO

Um dos maiores desafios da atualidade é o controle e geração de efluentes que são lançados ao meio ambiente devido à expansão industrial. Nesse aspecto, este estudo visou preparar compósitos de MOFs e ferrita de cobalto para remover o corante azul de metileno em efluentes industriais. A ferrita de cobalto foi obtida pelo método sol-gel, e os compósitos via refluxo. A caracterização incluiu microscopia eletrônica e difração de raios-X, confirmando a incorporação dos materiais. A eficácia adsorptiva foi avaliada por espectroscopia UV-visível, destacando que o compósito CoMIL25 demonstrou maior capacidade de adsorção.

INTRODUÇÃO

A crescente emissão de poluentes orgânicos devido ao rápido crescimento populacional e industrial exige tecnologias de tratamento eficazes para mitigar seus impactos na saúde humana e animal e no ambiente. Um método em destaque é a adsorção por compósitos porosos.

Dentre as estruturas magnéticas promissoras na remoção de poluentes orgânicos de corpos de água, destacam-se as ferritas de cobalto (CoFe_2O_4), nanopartículas magnéticas com atividade catalítica para processos químicos, como a remoção e degradação de corantes orgânicos em presença de peróxido (KALAM *et al.*, 2018).

As Estruturas metalorgânicas (MOFs), redes cristalinas de íons metálicos e ligantes, podem absorver gases, líquidos e moléculas orgânicas, oferecendo vantagens na adsorção e separação de poluentes quando combinadas com partículas magnéticas. Isso permite a reutilização das MOFs e reduz perdas de material (QIAO, *et al.*, 2021).

Nesse contexto, a proposta deste projeto foi desenvolver um híbrido de partículas magnéticas de CoFe_2O_4 envelopadas com MOFs de ferro e ácido trimésico [MIL-100(Fe)], e aplicá-lo na adsorção e degradação catalítica do corante

orgânico azul de metileno, na presença de peróxido de hidrogênio, avaliando a melhor condição de atividade do material mediante planejamento fatorial.

MATERIAIS E MÉTODOS

Nanopartículas magnéticas

As nanopartículas magnéticas foram sintetizadas por método sol-gel em refluxo com banho Maria a 60 °C. Foram adicionados Cloreto de cobalto (II), Cloreto de ferro (III) e água ultrapura. Após 2 horas, adicionou-se ácido cítrico anidro e hidróxido de amônio, elevando a temperatura para 90 °C por 2 horas. A mistura foi transferida para um bquer e estufada a 90 °C por 14 horas. O gel foi calcinado a 500 °C por 2 horas, seguido de três lavagens com água ultrapura e sedimentação magnética.

Estrutura metalorgânica

As estruturas metalorgânicas de ferro e cobalto foram sintetizadas em sistema fechado com gás hélio. Uma Solução A foi preparada dissolvendo 1,676 g de ácido trimésico em 23,72 g de hidróxido de sódio 1,0 mol.L⁻¹. Uma Solução B foi preparada dissolvendo 2,26 g de cloreto ferroso em água ultrapura com partículas de CoFe₂O₄. A Solução A foi adicionada à B gota a gota com agitação constante à temperatura ambiente. Após completa adição, a amostra foi agitada por 24 horas, filtrada à vácuo e lavada três vezes com água ultrapura e uma vez com etanol. Por fim, a amostra foi seca a vácuo à temperatura ambiente (GUESH et al., 2017).

Caracterização

A caracterização morfológica do compósito deu-se por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 250, FEI e um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEM 1400, JEOL.

A cristalinidade do compósito foi avaliada a partir da técnica de difração de Raios X utilizando um equipamento modelo 6000 X-ray, Shimadzu com fonte de radiação de cobre.

Adsorção

A amostra de compósitos de CoFe₂O₄/MIL-100(Fe) foi inserida em solução do corante orgânico azul de metileno, em proporção de 20 miligramas de compósito para 100 mL de solução, nas concentrações de 25, 50, 75 e 100% da massa total composta pelas nanopartículas magnéticas.

Os ensaios de adsorção foram realizados em banho Dubnoff a 25 °C sob agitação controlada seguida da remoção magnética dos compósitos após a adsorção, e submetendo a solução a espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Visível com equipamento modelo Cary 50 UV-vis, Varian, em comprimento de onda de 665 nanômetros. A degradação do corante azul de metileno com uso de 0,33 mL de peróxido de hidrogênio 30% deu-se de maneira semelhante, adaptando metodologia proposta por DAS e colaboradores (DAS, K.; DAS, B.; DAHR, S., 2020).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização morfológica de todos os materiais foi realizada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em diferentes níveis de magnificação (Figura 1A). Através das micrografias, é evidenciado que há um material com característica morfológica semelhante às CoNP (nanopartículas de cobalto) revestido por uma capa de estrutura similar à MIL100. As amostras Co25MIL e Co50MIL possuem característica de partículas estabilizadas, já a Co75MIL apresentou maior agregação e desordem na estrutura.

Para avaliar a cristalinidade e composição dos compostos, realizou-se a Difração de Raios-X (DRX), cujos resultados estão na Figura 1B. Os picos de DRX mostraram uma estrutura cúbica de face centrada correspondente a nanopartículas de ferrita de cobalto espinélio puro, com índices hkl de (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), em conformidade com o padrão de espinélio de ferrita de cobalto (Fd-3m, JCPDS No. 22-1086) (KALAM et al., 2018). Os picos de DRX da MIL100 coincidem com os de Guesh et al. (2017), destacando-se os picos em 2θ de 27.7° , 24° , 20.1° , 18.2° e 10.7° (GUESH, 2017).

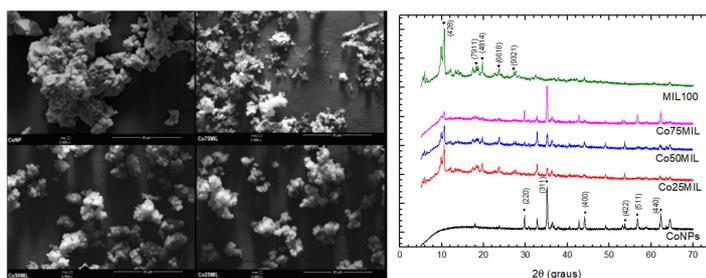


Figura 1 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e B) Difração de Raios X (DRX) dos materiais preparados.

Quanto à capacidade adsortiva, esta foi maior para os compósitos que continham maior proporção de MOF em relação a massa, sendo, em ordem de crescente Co25MIL, Co50MIL, Co75MIL e as nanopartículas. Os respectivos gráficos são mostrados na Figura 2, nas duas primeiras colunas, em azul. Do outro lado observa-se, em mesma ordem, de cor verde, o resultado da degradação do corante na presença do peróxido de hidrogênio.

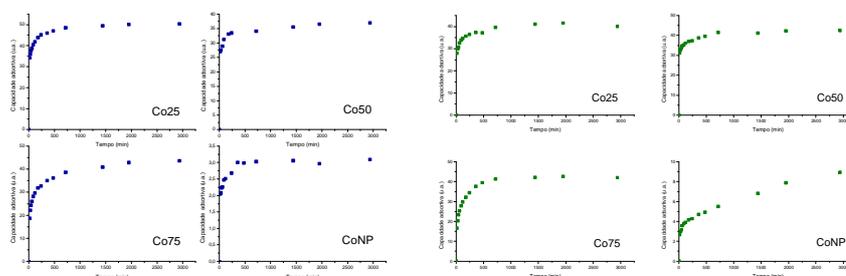


Figura 2 – Capacidade adsortiva dos compósitos (lado esquerdo) e capacidade adsortiva relacionada a degradação com peróxido (lado direito).

A degradação do corante na presença do peróxido teve adsorção com maior capacidade adsorptiva, ou seja, as soluções tiveram menores valores de absorvância que se apresentaram mais rapidamente do que em comparação ao mesmo composto na ausência do peróxido.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que os compostos desenvolvidos apresentaram as características morfológicas esperadas, indicando que as sínteses correram adequadamente. As adsorções mostraram bom potencial de degradação, mas ainda não o suficiente para deixar a solução cristalina, podendo depender do tipo de solução e da respectiva concentração a que forem submetidos.

REFERÊNCIAS

- DAS, K.; DAS, B.; DAHR, S. Effective catalytic degradation of organic dyes by nickel supported on Hydroxyapatite-Encapsulated Cobalt Ferrite (Ni/HAP/CoFe₂O₄) magnetic novel nanocomposite. **Water, Air & Soil Pollution.**, v. 231, n. 2, p. 1-13, jan. 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-020-4409-1>. Acesso em: 15 nov. 2022.
- GUESH, K. *et al.* Sustainable Preparation of MIL-100(Fe) and Its Photocatalytic Behavior in the Degradation of Methyl Orange in Water. **Crystal Growth & Design**, [S.L.], v. 17, n. 4, p. 1806-1813, 8 mar. 2017. American Chemical Society (ACS).
- KALAM, A.; *et al.* Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light. **Results In Physics**, [S.L.], v. 8, p. 1046-1053, mar. 2018. Elsevier BV. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379718300421?via%3Dihub>. Acesso em: 25 maio 2023.
- QIAO, Y. *et al.* Construction of MOF-shell porous materials and performance studies in the selective adsorption and separation of benzene pollutants. **Dalton Transactions**, v. 50, n. 26, p. 9076-9087, 2021. Disponível em: https://web.archive.org/web/20210728220953id_/https://pubs.rsc.org/en/content/article-pdf/2021/dt/d1dt01205c. Acesso em: 15 nov. 2022.