



## Utilização de nanopartículas de ferro zero na degradação do corante reactive red 243

### Zero valent iron nanoparticles using the deterioration of dye reactive red 243

Felipe Sombra dos Santos<sup>1</sup>

Lídia Yokoyama<sup>2</sup>

Fabiana V. Fonseca<sup>3</sup>

Diego Macedo Veneu<sup>4</sup>

**Resumo:** A utilização de nanopartículas de ferro de valência zero para promoção da degradação de um corante reativo foi avaliado nesse estudo. Foi avaliada a eficiência de degradação do corante em diferente valor de pH, concentração do corante e a concentração das nano partículas de ferro de valência zero (nZVI). O ferro utilizado foi caracterizado por difração de raios-X, e o seu ângulo de difração foi de 44,75°. As amostras após os experimentos foram lidas em um espectrofotômetro a 517 nm. Os ensaios mostraram que em uma concentração de 9 mg de ferro não foi possível observar degradação do corante, em concentrações de 20 e 100 mg.L<sup>-1</sup>. Já quando utilizou uma concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup> de corante e 20 e 50 mg de nZVI, tanto em pH igual a 2,0 ou 3,0, foi possível notar a degradação do corante. Os resultados mostraram que a degradação cinética é de primeira ordem, e apresenta uma constante para temperatura de 298 da ordem de 3,6x10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>. A máxima degradação, aproximadamente 80%, apresentada ocorreu em 70 minutos de experimento com 20 mg.L<sup>-1</sup> de corante, 50 mg de nZVI, e um valor de pH igual a 2,0. Tais resultados indicam que esse tipo de ensaio poderá ser otimizado quando for testado junto a peróxido de hidrogênio.

**Palavras-chave:** Nanopartículas de ferro, corante, degradação, cinética.

<sup>1</sup> UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>2</sup> UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>3</sup> UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>4</sup> UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

**Abstract:** The use of zero valent iron nano particles to promote degradation of a reactive dye was evaluated in this study. Was evaluated for dye degradation efficiency of different pH, the dye concentration and the concentration of iron particles of nano zero valent (nZVI). The iron used was characterized by X-ray diffraction, and its diffraction angle was  $44.75^\circ$ . The samples after the experiments were analyzed in a spectrophotometer at 517 nm. The tests showed that at a concentration of 9 mg iron was not observed the degradation of the dye at concentrations of 20 and 100 mg.L<sup>-1</sup>. However, when used a colorant concentration of 20 mg.L<sup>-1</sup> to 20 and 50 mg of nZVI in both pH, 2.0 or 3.0, it was possible to observe the degradation of the dye. The results showed that the kinetics is first-order degradation, and provides for a constant temperature of the order of  $3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  at 298 K. Maximum degradation of approximately 80% was submitted for 70 minutes experiment 20 mg.L<sup>-1</sup> dye, 50 mg of nZVI, and a pH value of 2.0. These results indicate that this type of test can be optimized when tested with hydrogen peroxide.

**Keywords:** Iron nanoparticles, dye, deterioration, kinetic.

---

## 1. Introdução

A atividade humana diversificada em diferentes tipos de processos vem contribuindo significativamente para uma maior geração de impactos ambientais.

Ao longo dos anos as restrições para descarte dos efluentes, provenientes de diferentes tipos de atividades, como por exemplo, tornam-se mais restritos, com as fiscalizações mais restritivas pelos órgãos competentes.

A maioria dos corantes utilizados em tecidos é constituída de moléculas sintética, que apresenta uma elevada carga poluidora, para os recursos hídricos, devido ao tamanho da estrutura molecular, e a baixa fixação nas fibras têxteis. Sendo assim, são arrastados para a água de lavagem, transferindo ao efluente final uma forte coloração, que se descartado em corpos hídricos reduzirá a penetração solar, redução da fotossíntese (Marin et al., 2015; Carreira, 2006)

A remoção da cor dos efluentes têxteis é um dos grandes problemas ambientais e desafio a sociedade, pois necessitam de tratamentos mais avançados, para remoção da concentração do corante, ao invés de um tratamento convencional. (Nunes, 2008 ; Braile, 1993 ; Metcalf & Eddy, 2004; Módenes et al., 2011, Borba et al., 2012)

A vantagem na utilização de nanopartículas de ferro, comparadas as partículas micrométricas se deve a sua boa eficiência nas reações de redução, alta reatividade, por apresentar alta área superficial, elevada mobilidade e alta eficiência de filtração. Estando em tamanho nanométrico permanecem em suspensão por um longo intervalo de tempo facilitando assim as diversas aplicações conhecidas. (Elliot, 2001)

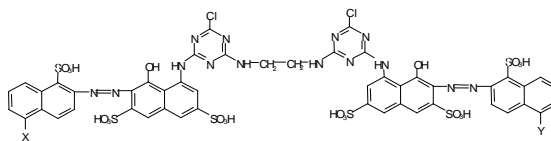
A aplicação desse elemento na forma elementar pode ser observada, através da desalogenação reductiva, pelo uso, por exemplo, de barreiras reativas. Essas barreiras por serem permeáveis criam uma área de tratamento reativa, interceptando a pluma contaminada, removendo “*in loco*” a pluma contaminada, através de processos físicos, químicos e biológicos. (Arruda, 2005)

A síntese de nanopartículas de nZVI (nano partícula de Ferro de Valência Zero) pode ser obtida por diferentes metodologias, segundo Nurmi (2005), tais como, via hidrogenação (Zhang, 2011), decomposição térmica (Karlsson, 2005), via oxidação do hidrogênio gasoso (Kim, 2009) e via reação com borohidreto de sódio (Soeira, 2007; Souza, 2007; Sun, 2006; Sun 2007)

O objetivo deste trabalho é avaliar a degradação de um corante através do auxílio de nanopartículas de ferro de valência zero em contato direto com a solução do corante. A partir dos resultados obtidos, será definido o ensaio que apresentou as melhores remoções.

## 2. Materiais e métodos

Os reagentes utilizados foram as nanopartículas de ferro de valência zero, obtidas da mKNANO, de 25 nm (Ontário, Canadá), corante reativo vermelho Drimaren X-6BN 150 (C.I. Reactive Red 243), fornecidos pela Clariant, cuja estrutura é apresentada na Figura 1.



Mistura de 3 moléculas : tipo 1: X=Y= SO<sub>3</sub>H ; tipo 2: X= SO<sub>3</sub>H , Y= H; tipo 3: X=Y= H.

**Figura 1.** Estrutura do corante azo Vermelho Drimaren X-6BN (Araújo, 2008).

Os ensaios de degradação do corante, foram realizados com quantidades de 9, 20 e 50 mg de nZVI. Já concentração do corante foi de 20 mg.L<sup>-1</sup>. A faixa de pH analisada foi de 2 e 3. A escolha do meio ácido é justificada pela reação de Fenton (Fenton, 1894), no qual essas nanopartículas junto ao corante poderão ser melhor avaliadas. E o valor de pH igual a 7, é devido a neutralidade.

Primeiramente, uma quantidade de ferro necessária ao experimento foi pesada e depois colocada um volume de 100 mL da solução de corante. Em seguida, a primeira alíquota, no tempo inicial foi retirada e filtrada. A amostra então, foi colocada sob agitação (150 rpm), e a cada 10 minutos, era retirada uma alíquota da solução para avaliar a degradação do corante. A alíquota retirada era filtrada em membranas de 0,45 µm e depois analisada o perfil de degradação do corante e a concentração de ferro total na solução.

A concentração do corante ao longo do tempo foi avaliada em um espectrofotometro Shimadzu, modelo UV-Mini – 1240 no comprimento de onda de 517 nm.

Enquanto que a concentração de ferro total, foi analisada através de Espectrofotômetro DR 2800 (Hach), usando a programação para FerroVer (método 265 do aparelho).

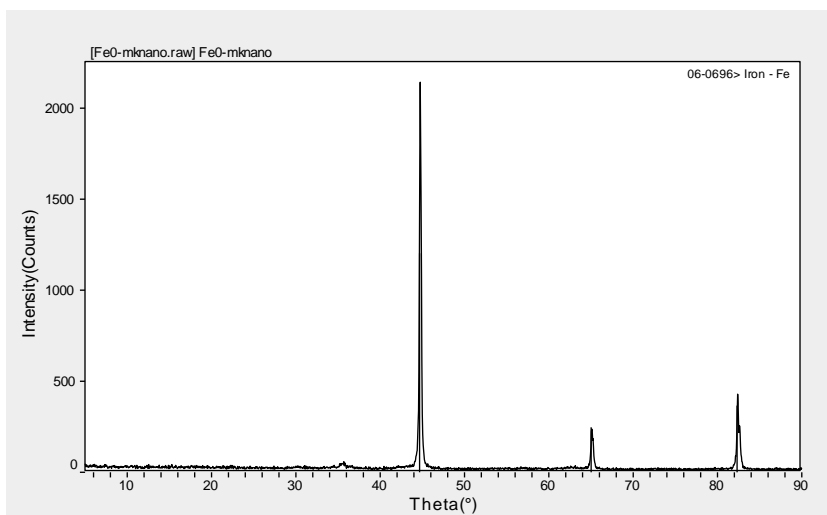
Os ajustes de pH foram feitos através de soluções de HCl e de NaOH, conforme o valor de pH para cada experimento.

### 3. Resultados e discussões

#### 3.1. Caracterização das nano partículas de ferro de valência zero

O ensaio de caracterização das nanopartículas de ferro de valência zero foi realizado em um Difratômetro Rigaku MiniFlex II, operado a 30 kV e 15 mA. A varredura foi realizada em um intervalo de ângulo de 5 a 90°, a cada 0,5°. A identificação dos picos obtidos se deu através do auxílio do Materials Data Jade 5 (5.0.37) XRD Pattern Processing Serial MDI-R99100.

A Figura 2 apresenta o difratograma característico do ferro de valência zero. Através da Figura mencionada, pode-se observar que o ângulo de difração do ferro zero é de 44,75°. Tal valor do ângulo de difração também é citado em outras literaturas existentes. (Sun, 2006; Kim, 2009)



**Figura 2.** Difratoograma das nanopartículas de ferro de valência zero

### 3.2. Curva de correlação do corante

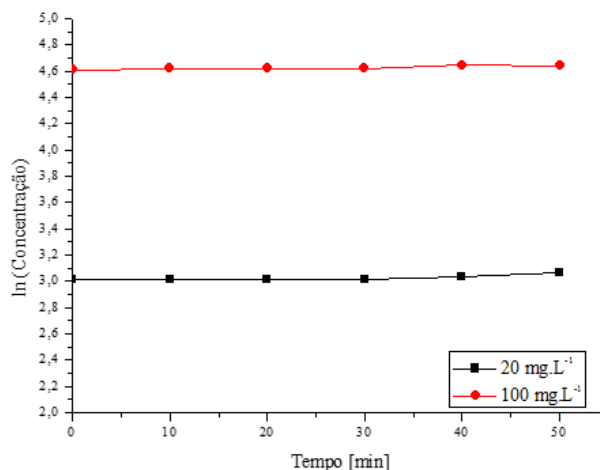
Uma curva de calibração foi experimentada para correlacionar os valores de absorvância e concentração do corante. As concentrações utilizadas na elaboração da curva foi de 5, 10, 20 e 25 mg.L<sup>-1</sup>. A leitura das concentrações foi realizada em um comprimento de onda, no qual se obteve o maior pico de absorvância no espectro visível, dentro do intervalo de 300 a 800 nm. O valor máximo obtido foi em 517 nm.

A equação (1) representa a correlação obtida, cujo coeficiente de correlação é igual a 0,9991.

$$\text{Absorvância} = 0,0258 \times [\text{corante}] \quad (1)$$

### 3.3. Avaliação da degradação do corante

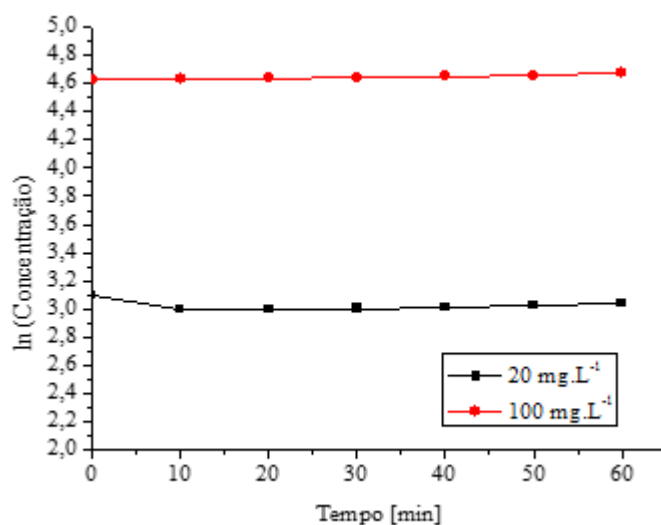
Os ensaios de degradação foram realizados em uma temperatura de 25 °C. A Figura 3 ilustra o comportamento do corante, em concentrações diferentes, para uma concentração de nZVI de 9 mg.L<sup>-1</sup>. O pH neste ensaio praticamente permaneceu constante assumindo valores entre 6,00 e 6,10. Nesse ensaio o pH não foi ajustado e sim, somente, monitorado, a cada retirada de alíquota para análise.



**Figura 3.** Degradação do corante ao longo do tempo para uma concentração de 9 mg de nZVI

É possível de se observar pela Figura 3, que no valor de pH igual a 6,0 e com uma concentração de nZVI igual a 9,0 mg, a concentração do corante ao longo do tempo não sofre algum tipo de alteração, mostrando que estas condições não são favoráveis a degradação desejada.

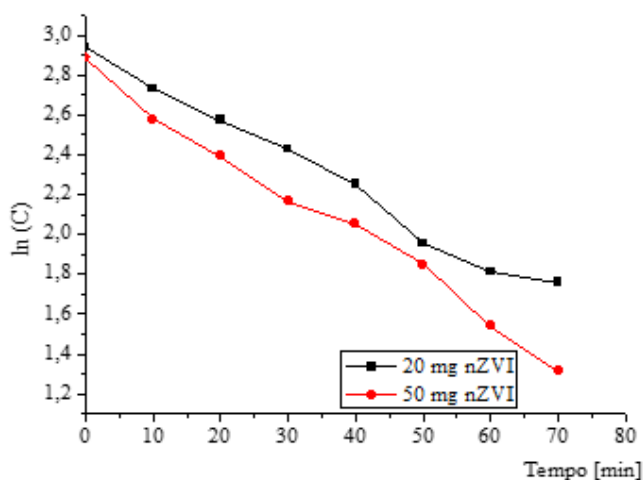
Outro ensaio foi conduzido a fim de verificar uma possível degradação do reagente desejado. Todavia, para isso, foi utilizada uma concentração de 20 mg de nZVI, para as mesmas condições do ensaio anterior. A Figura 4 ilustra os resultados obtidos com este ensaio.



**Figura 4.** Degradação do corante ao longo do tempo para uma concentração de 20 mg de nZVI

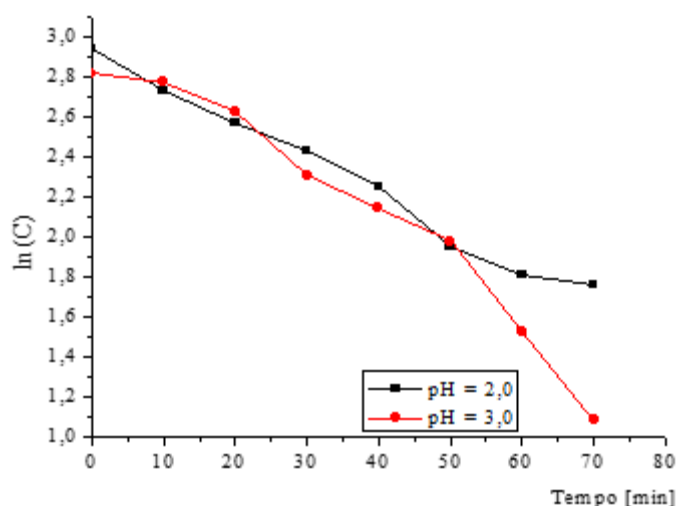
Como também pode se notar pela Figura 4 apresentada, a concentração de 20 mg de nZVI para promover a quebra da molécula do corante, não é suficiente, em um valor de pH que variou de 6,30 a 7,00. O aumento do pH comparado ao ensaio apresentado anteriormente, se justifica, devido a presença das moléculas de ferro, que em solução, ao longo do tempo vai se lixiviando e se oxidando, promovendo assim, o aumento do pH da solução.

Quando foi utilizado uma concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup> do corante para concentrações de 20 e 50 mg de nZVI, em um valor de pH ajustado em 2,0, ao longo de todo ensaio, foi possível chegar aos resultados apresentados pela Figura 5.



**Figura 5.** Degradação do corante ao longo do tempo para uma concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup> de corante

Todavia, quando foi fixado a concentração do corante em 20 mg.L<sup>-1</sup> e a dosagem de nZVI em 20 mg.L<sup>-1</sup>, para valores de pH em 2,0 e 3,0, foi possível de se observar que a degradação em pH 3,0 foi mais acentuada, conforme é mostrado na Figura 6. As equações da reta e os coeficientes de correlação, para esses ensaios são apresentados na Tabela 1.

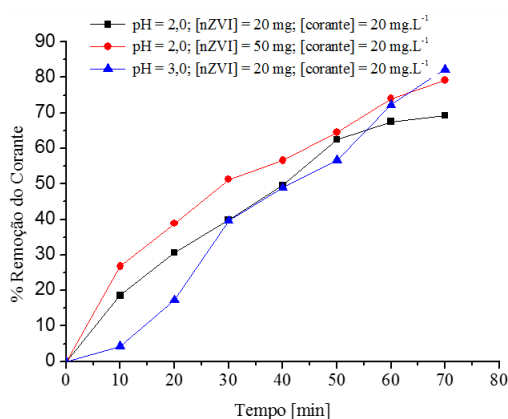


**Figura 6.** Degradação do corante ao longo do tempo para uma concentração de 20 mg de nZVI e 20 mg.L<sup>-1</sup> de corante

**Tabela 1.** Equações da reta e o coeficiente de correlação para os ensaios em diferentes valores de pH

pH	Equação da reta	R <sup>2</sup>
2,0	$y = -0,0177x + 2,9261$	0,9867
3,0	$y = -0,0243x + 3,0091$	0,9450

É possível de se notar pelas equações da reta que o coeficiente de correlação obtido foi mais próximo de 1,0, no ensaio em que o pH foi conduzido em valor igual a 2,0. Porém a eficiência máxima de degradação (82,31%, em 70 minutos) foi observada para o ensaio realizado, em valor de pH igual a 3,0, conforme é ilustrado na Figura 7, na qual são apresentadas as eficiências de degradação, para alguns dos diferentes ensaios realizados com o corante.



**Figura 7.** Eficiência de degradação para diferentes tipos de ensaios

Analisando ainda as Figuras 4 e 5 pode-se dizer que o decaimento da concentração do corante, ao longo do tempo obedece uma cinética de degradação de primeira ordem, para concentrações fixas de nanopartículas de ferro de valência zero. Tal cinética de degradação para o corante é apresentada, na equação (2).

$$\ln(C_{\text{corante}}) = \ln(C_{\text{corante inicial}}) - kt \quad (2)$$

Onde:

**k** é a constante cinética de primeira ordem [tempo<sup>-1</sup>];

**t** é o tempo;

**ln** ( $C_{\text{corante}}$ ) é o logaritmo neperiano da concentração molar do corante, tanto no início quanto, durante a retirada das alíquotas.

Utilizando os dados de degradação da Figura 5, para uma concentração de 50 mg de nZVI, a equação da reta para a cinética de degradação do corante para este ensaio realizado na temperatura de 298K, é dada pela equação (3), cujo coeficiente de correlação obtido foi de 0,991.

$$y = -0,0214x + 2,8446 \quad (3)$$

A partir dos dados da equação (3) aplicados a equação (2), pode-se concluir, que a constante cinética para a temperatura mencionada, é igual a 0,0214 min<sup>-1</sup> (0,00036 s<sup>-1</sup>).



Logo, para os ensaios conduzidos, a condição de pH igual a 2,0, com 50 mg de nZVI e uma concentração de corante de 20 mg.L<sup>-1</sup> foram responsáveis por uma melhor eficiência de remoção, para um intervalo de tempo de 70 minutos, mostrados na Figura 7.

Acredita-se que a utilização de peróxido de hidrogênio, como um acelerador da degradação do corante, e que é bastante utilizado, em Processos Oxidativos Avançados, na presença de nZVI, nessa concentração otimizada, propicie uma maior eficiência de remoção do corante, em um menor intervalo de tempo.

#### 4. Conclusões

O ensaio de caracterização por difração de raios-X confirmou a presença somente da fase elementar das nanopartículas de ferro adquiridas.

A absorvidade máxima para o corante foi no comprimento de onda de 517 nm, e a curva de calibração do corante apresentou um bom coeficiente de correlação.

Um valor de concentração de 9 mg de nZVI para a degradação deste corante não foi suficiente para promover a degradação desejada. Tal concentração só foi observada para valores de 20 e 50 mg de nZVI.

A condição otimizada para a degradação do reagente em estudo foi observada em 20 mg.L<sup>-1</sup> de corante, 50 mg de nZVI, e um valor de pH igual a 2,0. Nessas condições foi possível obter uma eficiência de remoção de, aproximadamente, 80%, após 70 minutos de ensaio experimental.

Todavia, para a implementação deste processo, em uma escala de grandes proporções a concentração de nZVI igual a 20 mg para uma concentração de corante igual a 20 mg.L<sup>-1</sup>, pH igual a 2,0, pelo mesmo intervalo de tempo, tenderão a resultados satisfatórios, quando comparados com o parágrafo anterior, com um custo reduzido de reagente.

Nos experimentos realizados foi possível de observar, uma cinética de degradação de primeira ordem para o corante, cuja constante cinética a 298 K obtida foi igual a  $3,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

A utilização de peróxido de hidrogênio nos ensaios tenderá a propiciar uma maior eficiência de degradação do corante, em um intervalo de tempo menor, devido a uma maior reatividade, do reagente oxidante.

#### 5. Referências

- ARAÚJO, F. V. F. 2008. *Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo*. Tese de Doutorado – Rio de Janeiro: Escola de Química/ UFRJ.
- ARRUDA, T. L. 2005. *Uso de processos oxidativos avançados e ferro elementar na remediação de água subterrânea contendo compostos organoclorados*, IQ-UNICAMP, Dissertação de Mestrado, Campinas, SP.
- BORBA, C. E., MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., BORBA, F. H., BASSI, A. F., RIBEIRO, C. 2012. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. *Engvista*, 14 (2), p.135-142.

- BRAILE, P. M., CAVALCANTI, J. E. W. A. 1993. *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*, 2ª edição. CETESB, São Paulo.
- CARREIRA, M. F. 2006. *Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis – uma análise comparativa das tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica*. Tese de Doutorado em Engenharia de Produção. Departamento de Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.
- ELLIOT, D.W. e ZHANG, W.X. 2001. Field assessment of nanoescale Bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp. 4922-4926.
- FENTON, H. J. H. 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc., Trans.*, 65, pp. 899-911.
- KARLSSON, M. N. A., DEPERT, K., WACASER, B. A., KARLSSON, L. S., MALM, J. –O. 2005. Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl, *App. Phys. A*, 80, pp. 1579-1583.
- KIM, B. H., PARK, C., KIM, Y., JUNG, D., CHO, H., PARK, S. H., RA, D., LEE, D., JUNG, S. 2009. Characterization of zero valent iron prepared from by-product of pickling line and its decomposition reaction activity, *Korean J. Chem. Eng.*, 26, pp. 1795-1799.
- MARIN, P., BORBA, C. E., MÓDENES, A. P., OLIVEIRA, S. P. D., PASSAIA, N., FIGUEIREDO, L. S. 2015. Avaliação do Efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5G. *Engvista*, 17 (1), p. 59-68.
- METCALF & EDDY. 2004. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 4ª ed., ed. Mc Graw Hill.
- MÓDENES, A. N., ESPINOZA, F. R., ALFLEN, V. L., COLOMBO, A., BORBA, C. E. 2011. Utilização da macrófita egeria densa na biosorção do corante reativo 5G. *Engvista*, 13 (3), p. 160-166.
- NUNES, J. A. 2008. *Tratamento Físico Químico de Águas Residuárias Industriais*, 5ª ed., Info Graphics Gráfica & Editora, Aracaju.
- NURMI, J., TRATNYEK, P., SARATHY, V., BAER, D. R., AMONETTE, J. E., PECHER, K., WANG, C., LINEHAN, J. C., MATSON, D. W., PENN, R. L., DRIESSEN, M. D. 2005. Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics, *Environ. Sci. Technol.*, 39, pp.1221-1230.
- SOEIRA, L. S. 2007. *Estudo da degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero: avaliação de processos redutivos e oxidativos*, IQ-UNICAMP, Dissertação de Mestrado, Campinas, SP.
- SOUZA, M. G. O. 2007. *Utilização de Nanopartículas de Ferro na Remediação de Águas Subterrâneas Contaminadas por Compostos Orgânicos*, COPPE/UFRJ. Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro.
- SUN, Y., Li, X., ZHANG, W., WANG, H. 2007. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, *Colloids and Surf. A*, 308, pp. 60-66.
- SUN, Y., Li, X., CAO, J., ZHANG, W., WANG, H. P. 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles, *Adv. Colloid and Interf. Sci.*, 120, pp. 47-56.
- ZHANG, H., WANG, Y., TAO, G., CHAI, Y., QUE, G., 2011. *Chemical Synthesis of Fe Nanocrystals via Hydrogenation of Ferric Acetylacetonate*, Materials for Renewable Energy & Environment (ICMREE), International Conference on, vol.2, pp.2066-2070, 20-22 May.