

SÍNTESE E USO DE FERRITA DE ZINCO (ZnFe_2O_4) NA REAÇÃO FOTO-FENTON

C. G. ANCHIETA*, M. A. MAZUTTI, E. L. FOLETTO

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria - RS

*E-mail para contato: chaya_36@hotmail.com

RESUMO – Neste trabalho, partículas de ZnFe_2O_4 foram sintetizadas através da rota solvotérmica, onde os sais de ferro e zinco dissolvidos em etilenoglicol foram colocados em autoclaves de aço inox e, posteriormente, submetidos ao tratamento térmico de 200°C por 15 h. Os testes foto-Fenton foram realizados para investigar a degradação de um corante têxtil em presença de H_2O_2 e luz visível. Foram feitas caracterizações do material como difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho (FTIR) e isotermas de adsorção-dessorção de N_2 . Os resultados de caracterização demonstram a formação completa da fase espinélio, com estrutura porosa e área superficial de $14,63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Pode-se também comprovar a atividade catalítica da ferrita de zinco sob irradiação de luz visível, onde se observou uma remoção de 84% do corante em cerca de 120 min de reação.

1. INTRODUÇÃO

As ferritas de zinco (ZnFe_2O_4) tem despertado um crescente interesse devido à suas características importantes tais como estabilidade térmica e química (Liu *et al.*, 2013). São partículas semicondutoras com energia de *bandgap* de 1,9 eV, possuem características magnéticas únicas e propriedades fotocatalíticas, especialmente sob luz visível (Nan C. *et al.*, 2013). Existe uma vasta gama de aplicações para esse material tais como na desidrogenação de hidrocarbonetos, aplicações como materiais magnéticos e absorventes, semicondutores, sensores de gás, catalisadores e diagnósticos médicos (Toledo-Antonio J. A. *et al.*, 2002; Jia Z. *et al.*, 2011).

As propriedades catalíticas de espinélios contendo metais de transição dependem das propriedades de redução dos íons de substituição na distribuição das coordenadas dos sítios octaédricos ou tetraédricos. Assim, como as ferritas possuem na superfície das partículas sítios octaédricos, pode-se dizer que essas possuem atividade catalítica (Albuquerque A. S. *et al.*, 2012). Diversos catalisadores são utilizados em suspensão na decomposição de compostos orgânicos, porém há uma grande dificuldade de remoção destes materiais após a reação, já que demandaria o uso de uma etapa de filtração. Com isso, partículas magnéticas como as de ferritas podem superar esta desvantagem, pois podem ser removidas apenas pela presença de um campo magnético (Xiea T. *et al.* 2013).

Processos oxidativos avançados como reações do tipo Fenton e foto-Fenton são utilizados para a degradação de compostos orgânicos presentes em águas residuais ou aumentar a biodegradabilidade em tratamentos biológicos de águas residuais. Em processos como foto-Fenton heterogêneo, catalisadores sólidos contendo ferro podem ser utilizados, desde que este tenha alta atividade e estabilidade (Orbeci C. *et al.*, 2014). A reação foto-Fenton é a combinação dos reagentes Fenton, peróxido de hidrogênio e íons de ferro como catalisador, e luz UV-Vis, os quais geram radicais OH^* através de fotoredução de íons férricos e ferrosos e da fotólise do peróxido de hidrogênio (Pouan S. R. *et al.*, 2014).

Com isso, este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar partículas de ZnFe_2O_4 pela rota solvotérmica. O produto foi caracterizado através de difração de raios-X (DRX), área superficial (BET) e espectroscopia de infravermelho e, ainda, avaliou-se a sua capacidade na degradação de um corante de indústria têxtil, a partir da reação Fenton sob irradiação visível

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Síntese e Caracterização do Catalisador

Para as fontes de ferro e zinco foram utilizados nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissolvidos em etilenoglicol, juntamente com 45 mmol de acetato de sódio (CH_3COONa) e mantidos sob agitação magnética por 45 min até obter-se uma solução homogênea. Os precursores foram adicionados nas proporções estequiométricas de 2:1. Posteriormente, a solução foi transferida para autoclaves de aço inox com copos de teflon e a reação foi mantida a 200 °C por 15 h. O produto final foi obtido após a lavagem e filtragem do pó e, subsequentemente seco à 110 °C por 24 h.

2.2. Caracterização do Espinélio

O óxido foi caracterizado através de um difratômetro de raios-X (Rigaku Miniflex 300), com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, 30 kV e 10 mA. Os dados foram coletados de 20-80° (2 θ) com passo de 0,03° e um tempo de contagem de 0,9 s. O tamanho médio do cristalito foi determinado através da equação de Scherrer, descrita pela Eq. 1:

$$D = K\lambda / (\beta \cdot \cos\theta) \quad (1)$$

Onde, D é o tamanho do cristalito, K é a constante de Scherrer (0.90), λ o comprimento de onda da radiação de raios-X, (1,5418Å para $\text{CuK}\alpha$), β é a largura à meia altura do pico de maior intensidade e θ é referente a posição deste pico. A análise de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K foi realizada a fim de caracterizar a área superficial utilizando um instrumento ASAP 2020. Os espectros de FTIR foram obtidos de um espectrofotômetro Shimadzu IR-Prestige-21, na região de 375-4000 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr.

2.3. Experimento de Degradação Fotocatalítica

Os experimentos de degradação catalítica foram conduzidos em um reator de vidro de 100 mL, à temperatura ambiente (25 °C). Partículas de $ZnFe_2O_4$ ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) foram dispersas em 50 mL de solução de 50 ppm de corante Vermelho de Procion, seguido do ajuste do pH para 3 com ácido sulfúrico diluído. A suspensão foi agitada mecanicamente no escuro até atingir o equilíbrio de adsorção. Após essa etapa, adicionou-se 40 mM de H_2O_2 e ligou-se uma lâmpada fluorescente econômica (Philips, 85 W) para iniciar a reação de foto-Fenton. Durante a degradação, o pH não foi controlado. Após o início da reação, alíquotas (4 mL) foram retiradas em diferentes intervalos de tempo, e filtradas imediatamente com membranas filtrantes (FilterPro) de $0,45 \mu\text{m}$ para remover as partículas de ferrita de zinco. A porcentagem de remoção do corante foi definida como:

$$\%removida = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100 \quad (2)$$

Onde A_0 é a absorbância inicial da solução sintética e a A_t é a absorbância no tempo de reação t .

A degradação do composto orgânico foi medida através da absorbância com o uso de um espectrofotômetro (Bel Photonics, SP 1105) e a quantidade de ferro dissolvido presente no fim da reação foi medida através da análise de um espectrofotômetro absorção atômica de chama (Agilent Technologies, 200 series AA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os picos apresentado no difratograma (Figura 1) demonstram estrutura cúbica para o espinélio obtido, onde os principais planos de difração encontrados e suas respectivas localizações foram (2 2 0) em 2θ de $29,848^\circ$, (3 1 1) em 2θ de $35,154^\circ$, (4 0 0) em 2θ de $42,718^\circ$, (4 2 2) em 2θ de $52,983^\circ$, (5 1 1) em 2θ de $56,475^\circ$ e (4 4 0) em 2θ de $62,005^\circ$. Na Figura 1 é mostrado também o padrão de DRX (JCPDS n. 01-070-6393) para as partículas de $ZnFe_2O_4$. Dessa forma, observou-se que houve coerência da carta padrão com os picos encontrados, considerando-se assim que houve a formação da fase espinélio completa nas condições empregadas neste trabalho. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado pela equação de Scherrer, e foi encontrado ser de aproximadamente 21 nm.

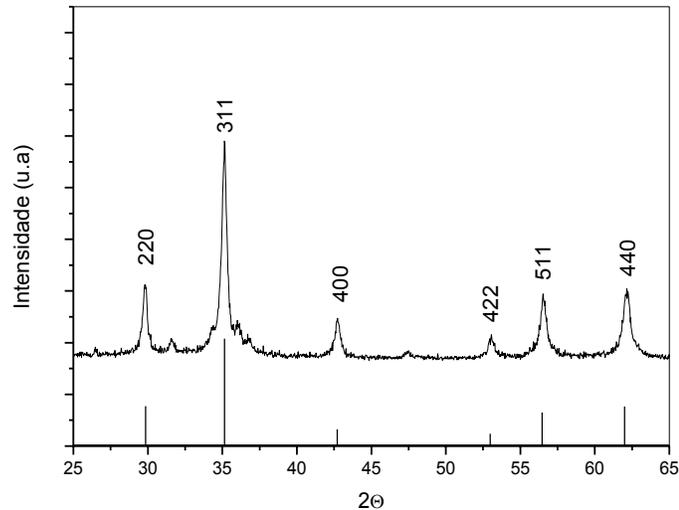


Figura 1- DRX do ZnFe₂O₄ e a referência (JCPDS n. 01-070-6393).

De acordo com as normas da IUPAC, as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio apresentadas na Figura 2 são do tipo IV, representando predominantemente estrutura característica mesoporosa. A distribuição do tamanho médio dos poros confirma essa estrutura, onde o espectro demonstra comportamento na região mesoporosa ($20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$). O volume total dos poros e área superficial fornecidos pela análise foram de $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $14,63 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente.

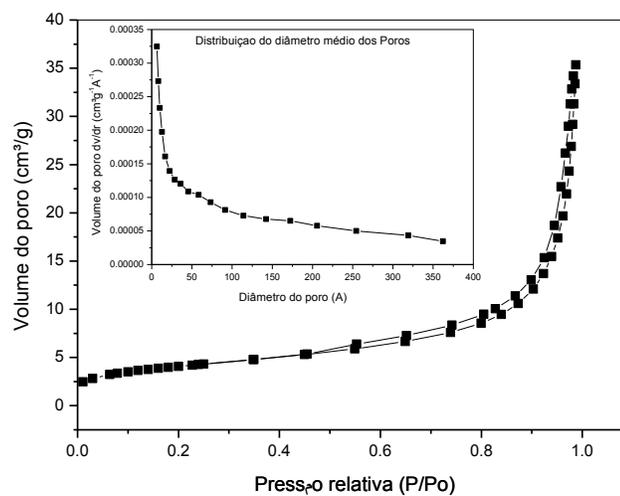


Figura 2 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição do diâmetro médio dos poros de ZnFe₂O₄.

A Figura 3 ilustra o espectro vibracional do ZnFe_2O_4 , onde são emitidos nas bandas de ~ 420 , 570 , 1000 , 1300 , 1600 , 3000 , 3500 cm^{-1} . Os espectros vibracionais de uma ferrita encontram-se na banda em torno de 600 cm^{-1} , relacionado com as vibrações intrínsecas de complexos tetraédricos e em torno de 400 cm^{-1} , relacionado com os complexos tetraédricos. No caso da ZnFe_2O_4 , podem aparecer em bandas a partir de 347 e 545 cm^{-1} (Patil R. P. *et al.*, 2013). As bandas em torno de 420 cm^{-1} são relativas às ligações octaédricas de Fe-O, e em 570 cm^{-1} , relativo à ligação tetraédrica de Zn-O (Anchieta *et al.*, 2014).

A banda de 1600 cm^{-1} está relacionada com duas ligações intramoleculares $-\text{OH}$ (Singh J. P. *et al.*, 2013). A banda de 2300 cm^{-1} é relativa à presença de CO_2 adsorbido do ar, e a banda em torno de 600 cm^{-1} é característica do modo vibracional fundamental de ZnFe_2O_4 . A banda de 3500 é relativa à umidade absorvida da atmosfera (Singh J. P. *et al.*, 2013).

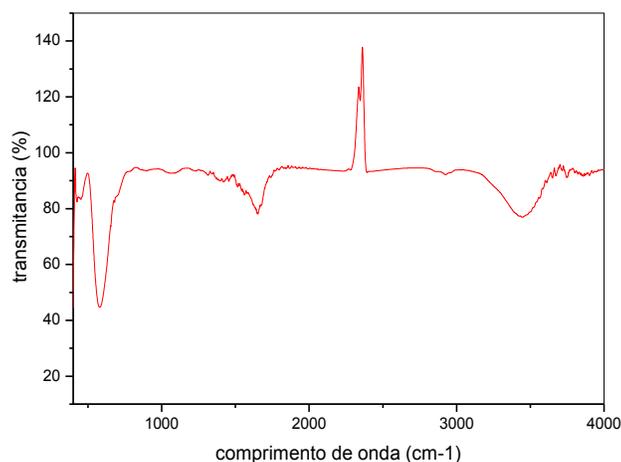


Figura 3 – Espectro de infravermelho de ZnFe_2O_4 .

A atividade fotocatalítica das ferrita de zinco pode ser verificada a partir da degradação do vermelho de procion em $\text{pH} = 3$, pela reação de foto-Fenton. Sem a utilização da lâmpada e apenas na presença de ferrita de zinco (reação Fenton), não ocorreu a degradação do corante. Ao analisar a Figura 4, observa-se um comportamento praticamente linear na degradação a partir de 40 min de reação, atingindo 84% em 120 min.

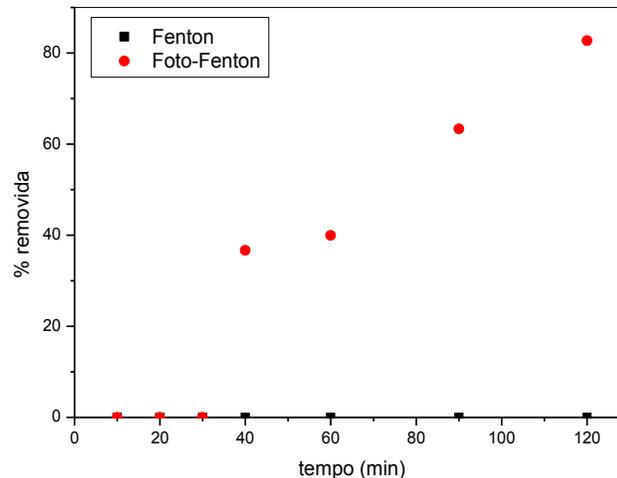


Figura 4 – Percentual de remoção do Vermelho de Procion através da reação Fenton e Foto-Fenton com partícula de $ZnFe_2O_4$.

A maior parte das reações de fotodegradação de compostos orgânicos segue um comportamento cinético de primeira ordem, sendo assim, a taxa de degradação (r) do Vermelho de Procion pode ser expressa em termos de primeira ordem onde:

$$r = -d[C]/dt = k[C] \quad (3)$$

Ao integrar, obtém-se:

$$\ln[C] = -kt + \ln[C_0] \quad (4)$$

A equação da taxa pode ser expressa na forma exponencial:

$$C/C_0 = \exp(-kt) \quad (5)$$

A linearização da equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\ln C/C_0 = -kt \quad (6)$$

Sendo assim, o processo fotocatalítico de degradação do Vermelho de Procion segue o modelo de primeira ordem conforme a equação (4), onde C_0 é a concentração inicial da solução de corante, C é a concentração no tempo t , e k é a constante da taxa reacional do processo foto-Fenton. A razão C/C_0 pode ser determinada através da razão A/A_0 , variáveis essas já foram definidas previamente. A linha reta demonstrada na Figura 6 indica a reação de primeira ordem, onde a inclinação da reta fornece a constante reacional, $k = 1,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Para o ajuste cinético foram considerados os valores de degradação do corante Vermelho de Procion a partir de 40 minutos de reação.

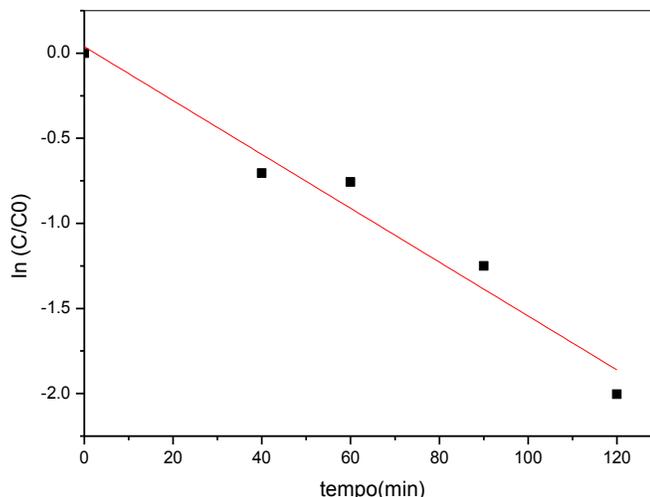


Figura 6 – Cinética da reação de fotodegradação do Vermelho de Procion obtida através do fotocatalisador $ZnFe_2O_4$.

Ao término dos 120 min de reação, a análise do teor de ferro dissolvido na solução aquosa, obtido através da espectrometria de absorção atômica de chama, demonstrou uma concentração de 8 mg/L de Fe, dentro das condições e padrões permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente de lançamento de efluentes, onde a tolerância máxima é 15 mg/L.

4. CONCLUSÕES

O espinélio $ZnFe_2O_4$ foi sintetizado com sucesso pela rota solvotérmica. As partículas apresentaram estrutura cristalina, e com estrutura porosa e área de $16 \text{ m}^2/\text{g}$. As partículas apresentaram atividade fotocatalítica sob irradiação no visível, para a degradação do vermelho de procion em presença de H_2O_2 em solução aquosa. O experimento de foto-Fenton demonstrou 84% de remoção do corante, e baixíssima lixiviação de ferro do catalisador para a solução.

6. REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE A. S.; TOLENTINO A. M. V. C.; ARDISSON J. D.; MOURA F. C. C.; MENDONÇA R.; MACEDO W. A. A. Nanostructured ferrites: Structural analysis and catalytic activity. *Ceram. Inter.*, v.38, p.2225 – 2231, 2012.

ANCHIETA C. G.; SALLET D.; FOLETTTO E. L.; SILVA S. S.; CHIAVONE-FILHO O.; NASCIMENTO C. A. O. Synthesis of ternary zinc spinel oxides and their application in the photodegradation of organic pollutant. *Ceram. Inter.*, v

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n 430, de 13 de maio de 2011.

JIA Z.; REN D.; LIANG Y.; ZHU R. A new strategy for the preparation of porous zinc ferrite

nanorods with subsequently light-driven photocatalytic activity. *Mater. Lett.*, v. 65, p. 3116-3119, 2011.

LIU H.; GUO Y.; ZHANG Y.; WU F.; LIU Y.; ZHANG D. Synthesis and properties of ZnFe₂O₄ replica with biological hierarchical structure. *Mater. Sci. Eng.*, v.178, p. 1057-1061, 2013.

NAN C.; FAN G.; FAN J.; LI F. Template-assisted route to porous zinc ferrite film with enhanced visible-light induced photocatalytic performance. *Mater. Lett.*, v. 106, p. 5-7, 2013.

ORBECI C.; UNTEA I.; NECHIFOR G.; SEGNEANU A. E.; CRACIUN M. E. Effect of a modified photo-Fenton procedure on the oxidative degradation of antibiotics in aqueous solutions. *Sep. Purif. Tech.*, v.122, p.290-296, 2014

PATIL R.P.; DELEKAR S.D.; MANE D.R.; HANKARE P.P. Synthesis, structural and magnetic properties of different metal ion substituted nanocrystalline zinc ferrite. *Res. Phys.*, v.3, p. 129-133, 2013.

POURAN S. R.; RAMAN A. A. A.; DAUD W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *J. Cleaner Production*, v. 64, p.24-35, 2014.

SINGH J. P.; DIXIT G.; SRIVASTAVA R.C.; AGRAWAL H.M.; KUMAR R. Raman and Fourier-transform infrared spectroscopic study of nanosized zinc ferrite irradiated with 200 MeV Ag¹⁵⁺ beam. *J. Alloys Comp.*, v.551, p. 370-375, 2013.

SINGH J. P.; DIXIT G.; SRIVASTAVA R.C.; NEGI P.; AGRAWAL H.M.; KUMAR R. HRTEM and FTIR investigation of nanosized zinc ferrite irradiated with 100 MeV oxygen ions. *Spectrochim. Acta Part A: Mol Biomol Spec*, v. 107, p. 326-333, 2013.

TOLEDO-ANTONIO J. A.; NAVA N.; MARTÍNEZ M.; BOKHIMI X. Correlation between the magnetism of non-stoichiometric zinc ferrites and their catalytic activity for oxidative dehydrogenation of 1-butene. *Appl. Cata. A: Gen*, v.234, p.137-144, 2002.

XIEA T.; XUA L.; LIUB C.; WANG Y. Magnetic composite ZnFe₂O₄/SrFe₁₂O₁₉: Preparation, characterization, and photocatalytic activity under visible light. *Appl. Surf. Sci.*, v.273, p.684-691, 2013.