

Modificação de eletrodo de grafite com magnetita para degradação de corante têxtil

Ingrid L. S. Santana¹, Marina G. Silva¹, Raissa A. de Freitas¹, Marina N. S. Silva¹, Daniella C. Napoleão¹, Marta M. M. B. Duarte^{1,*}

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil, CEP: 50.740.521-3

*marta.duarte@ufpe.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Os corantes têxteis apresentam característica recalcitrante e caráter poluidor. Sendo assim, faz-se necessário o emprego de tratamentos eficientes para degradação desse tipo de contaminante, como o eletro-Fenton a partir de eletrodos menos onerosos e de alta disponibilidade. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi modificar o eletrodo de grafite com magnetita para degradação do corante têxtil 22. Diante disso, a magnetita sintetizada na superfície do eletrodo apresentou, segundo o espectro de FT-IR, bandas em torno de 3400 e 1756 cm^{-1} referentes a ligações O-H e 558 cm^{-1} atribuída a ligação Fe-O. Em relação ao DRX, foram observados picos que são atribuídos a magnetita (Fe_3O_4). O eletrólito que conduziu ao maior percentual de degradação (95,84%) foi o cloreto de sódio (NaCl). Além disso, o sistema foi eficiente para todos os pH estudados. A densidade de corrente selecionada foi 15 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, visto que promoveu 93,31% de degradação, após 60 min. Também foi possível inferir que o tratamento segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Por fim, o eletrodo modificado foi reutilizado durante 5 ciclos sem perda da eficiência.

Palavras-chave: Poluentes orgânicos, superfície funcionalizada, cinética reacional, reuso.

ABSTRACT - Textile dyes are recalcitrant and polluting. It is therefore necessary to use efficient treatments for the degradation of this type of contaminant, such as electro-Fenton using less expensive and highly available electrodes. The aim of this study was to modify a graphite electrode with magnetite for the degradation of textile dye 22. Therefore, the magnetite synthesized on the electrode surface showed, according to the FT-IR spectrum, bands around 3400 and 1756 cm^{-1} referring to O-H bonds and 558 cm^{-1} attributed to the Fe-O bond. The XRD showed peaks attributed to magnetite (Fe_3O_4). The electrolyte that led to the highest percentage of degradation (95.84%) was sodium chloride (NaCl). In addition, the system was efficient at all the pH values studied. The current density selected was 15 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, as it promoted 93.31% degradation after 60 min. It was also possible to infer that the treatment follows pseudo-first order kinetics. Finally, the modified electrode was reused for 5 cycles without loss of efficiency.

Keywords: Organic pollutants, functionalized surfaces, reaction kinetics, reuse.

Introdução

A grande diversidade estrutural e a intensidade da cor dos corantes sintéticos conferem as águas residuais têxteis complexidade e caráter poluidor, representando um desafio para o seu tratamento (1). Diante disso, faz-se necessário a utilização de técnicas eficientes para degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, tais como os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE) (2).

Dentre os POAE, o eletro-Fenton (EF) destaca-se devido a não exigência de adição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), visto que o mesmo é gerado na superfície do cátodo. Além disso, o processo se torna mais atrativo pela regeneração dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} (2). Contudo, a pesquisa tem se concentrado em melhorar a eficiência dos processos, sobretudo pela modificação e/ou desenvolvimento de material do eletrodo, devido a sua capacidade eletrocatalítica (3).

Diferentes eletrodos consolidados são empregados em termos de sua cinética como diamante dopado com boro (DDB), platina, mercúrio, no entanto, esses materiais podem

apresentar desvantagens em relação ao custo e compatibilidade ambiental. Diante disso, vários materiais de carbono são considerados para a reação EF devido às suas propriedades, como alta área superficial, baixo custo, propriedades não tóxicas, resistência química e boa condutividade elétrica (4).

Para o processo EF, destaca-se a utilização de catalisadores a base de ferro que podem ser impregnados e incorporados na superfície do eletrodo para que íons ferrosos sejam eletrogerados (5). Além disso, o emprego de catalisadores heterogêneos visa expandir a faixa de pH operacional e diminuir os problemas de separação ou recuperação dos íons de ferro (6).

Diante do exposto, o objetivo do trabalho foi modificar a superfície do eletrodo de grafite a partir da impregnação da magnetita (Fe_3O_4) para degradação do corante têxtil preto direto 22. Além disso, foi avaliada o acompanhamento da cinética reacional de degradação bem como o reuso do eletrodo modificado.

Experimental

Identificação e quantificação do corante têxtil.

O corante têxtil empregado foi o preto direto 22 (PD22) ($C_{44}H_{32}N_{13}Na_3O_{11}S_3$), o qual foi identificado e quantificado por espectrometria na região ultravioleta/visível (UV/Vis) (Thermoscientific) no comprimento de onda (λ) igual a 476 nm. Além disso, foi verificada a influência do pH no espectro do corante, variando-o em 3, 4 e 5.

Modificação do eletrodo de grafite com magnetita.

Inicialmente o eletrodo de grafite foi lixado, com lixa de grão de ferro, para promover ranhuras na superfície com intuito de melhorar a aderência do catalisador. Em seguida, o eletrodo foi embebido no ácido clorídrico (HCl) (VETEC 37%) p.a, durante 24 h. Posteriormente, o eletrodo passou por 3 ciclos de lavagem com água ultrapura em banho ultrassônico (Ultronique, modelo Ecosonic).

Após a preparação da superfície do eletrodo, foi realizada a síntese da magnetita sobre a mesma, seguindo a metodologia descrita por Santana *et al.* (7). Para tal, preparou-se uma mistura de soluções de cloreto férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) ($1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) e sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ($2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) em HCl ($2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$), em uma proporção de 4:1. Em seguida, o eletrodo modificado foi inserido na solução supracitada. Após 1 h, o eletrodo foi transferido para solução de hidróxido de amônio ($0,7 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, pH 11), sob agitação, a $60^\circ C$, durante 10 min. Esse procedimento, promove a coprecipitação da magnetita na superfície do eletrodo modificado.

A magnetita sintetizada foi caracterizada segundo as técnicas de FT-IR e DRX, com intuito de verificar as características do material preparado.

Estudo de degradação do corante têxtil empregando eletro-Fenton.

Para os ensaios de degradação, em batelada, o sistema foi alimentado por uma fonte ajustável (Modelo OS-6000), utilizando grafite puro e grafite modificado com magnetita como cátodo e ânodo, respectivamente. Esses foram colocados a uma distância de 3 cm, e densidade de corrente de $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Diante disso, o teste preliminar consistiu em definir o eletrólito de suporte, sendo testados cloreto de sódio (NaCl), sulfato de sódio (Na_2SO_4) e nitrato de sódio ($NaNO_3$) todos a $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Para tal, foi preparada uma solução trabalho de $10 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, em pH natural (pH igual a 5), utilizando o volume de 200 mL em béqueres com capacidade de 250 mL, em que foi submetida a 60 min de tratamento.

Após selecionar o eletrólito de suporte que conduziu ao maior percentual de degradação, foi avaliada a eficiência do tratamento variando o pH em 5, 4 e 3. Em seguida, foi verificada a influência da densidade de corrente no processo de tratamento. Desse modo, variou em 15, 30 e $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

². Diante disso, as variáveis do processo foram selecionadas e seguiu-se para o acompanhamento da cinética de degradação.

Acompanhamento da cinética de degradação do corante têxtil.

Para o ensaio do estudo cinético foram utilizadas as condições experimentais definidas anteriormente. Desse modo, foram retiradas alíquotas de 2 mL nos tempos 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75 e 90 min. Os dados obtidos nesse ensaio foram testados para o modelo cinético pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chu (2003).

Por fim, foi realizado o reuso do eletrodo modificado com o catalisador, visando verificar a eficiência de tratamento para diferentes ciclos.

Resultados e Discussão

Modificação do eletrodo de grafite com magnetita.

Inicialmente, a magnetita impregnada na superfície do grafite modificado foi submetida às análises de FT-IR e DRX, cujos espectros estão apresentados respectivamente na Figura 1 a) e b), com intuito de verificar as características do material sintetizado à base de ferro.

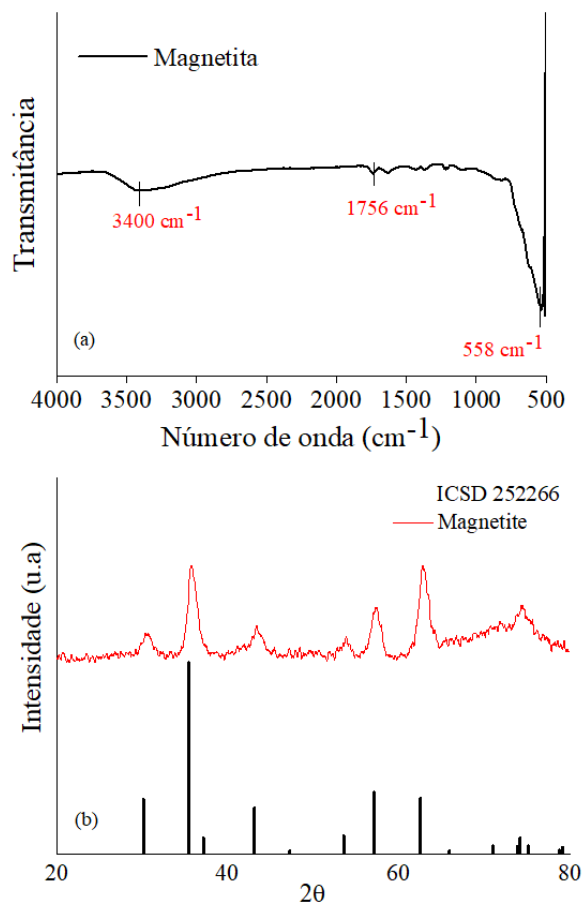


Figura 1. (a) Espectro de FT-IR e (b) espectro de DRX da magnetita sintetizada e do padrão ICSD 252266.

A partir da Figura 1 a), é possível observar bandas em torno de 3400 e 1756 cm^{-1} que correspondem a ligações O–H sobrepostas da água, provavelmente, retida na superfície dos materiais pela umidade. Além disso, é possível verificar a presença de uma banda em torno de 558 cm^{-1} que é atribuída à vibração de alongamento da ligação Fe–O em sítios tetraédricos e octaédricos, inferindo-se que, de fato, ocorreu a síntese da magnetita na superfície do grafite (9).

Na Figura 1 b), o espectro de DRX apresentou picos em 30,60°; 35,71°; 43,26°; 53,92°; 57,46° e 62,88°, que correspondem aos planos de reflexão (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0). Além disso, o resultado obtido corrobora com a ficha catalográfica ICSD 252266. Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Zhang *et al.* (10), em que esses picos foram atribuídos à magnetita (Fe_3O_4), confirmando assim a presença desse óxido na superfície do eletrodo de grafite.

Vale salientar que a estrutura morfológica do eletrodo impregnado com magnetita avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) está disponível em Santana *et al.* (11). Com base nos resultados, observou-se a presença do catalisador na superfície do eletrodo, o qual foi corroborado com a análise de EDS que apresentou picos significativos de ferro (Fe) (42,7%) e oxigênio (O) (31,5%), indicando a formação do óxido de ferro. Além disso, tem-se a presença de carbono (C) (19,3%), enxofre (S) (3,7%) e cloro (Cl) (2,8%), o primeiro devido ao grafite e os outros elementos devido ao cloreto férrico e sulfato de ferro utilizados na síntese.

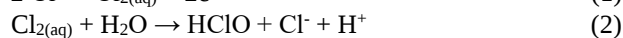
Estudo de degradação do corante têxtil empregando eletro-Fenton.

Ao utilizar o eletrodo modificado, foram avaliados diferentes eletrólitos para degradação do corante PD22, em que os resultados obtidos estão na Tabela 1.

Tabela 1. Avaliação de diferentes eletrólitos para a degradação do corante têxtil preto direto 22.

Eletrólito	Degradação (%)
NaCl	95,84 ± 0,78
Na ₂ SO ₄	5,25 ± 0,64
NaNO ₃	-

A partir da Tabela 1, observa-se que o sistema que empregou o eletrólito clorado conduziu ao maior percentual de degradação. Isso pode estar associado a geração de espécies ativas de cloro que também atuam como oxidantes, contribuindo para a degradação do contaminante (12). Essas espécies são produzidas, anodicamente, a partir da oxidação do íon cloreto, conforme as Equações 1, 2 e 3 (13, 14). Diante do resultado obtido, seguiu-se os experimentos com o NaCl como eletrólito.



Gezahegn e Eremed (15) obtiveram 94% de degradação de corante presente em efluente industrial. Para tal, foi empregado NaCl (4,5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) como eletrólito, pH igual a 5,8, um ânodo de platina-ferro e aço inoxidável como ânodo, e uma fonte de alimentação operando a 14,6 V, durante 15 min.

Em seguida, foi avaliada a eficiência do processo frente a variação de pH, em que os resultados estão apresentados na Figura 2.

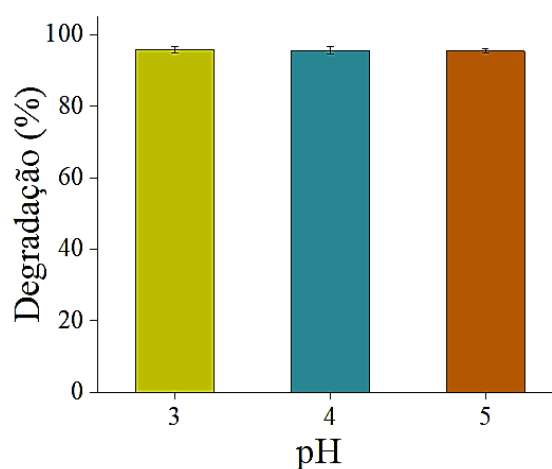


Figura 2. Estudo do efeito do pH da solução na degradação do corante têxtil preto direto 22 via processo eletro-Fenton.

A partir da Figura 2, observa-se que houve degradação do corante PD22 para todos os pH avaliados, demonstrando que o sistema foi eficiente para os diferentes pH. Sendo assim, seguiu-se os estudos com o pH natural da solução igual a 5, evitando uma etapa de ajuste de pH. Resultado semelhante foi observado por Pormazar e Dalvand (4) que avaliaram a degradação de corantes de águas residuais a partir de um eletrodo de carvão ativado granular revestido por nanopartículas de magnetita. Os autores avaliaram a eficiência do tratamento para diferentes pH (faixa de 3 a 9), e o percentual de degradação se manteve em 98%.

Após definir o pH de trabalho, foi verificada a influência da densidade de corrente no tratamento, em que os resultados estão apresentados na Figura 3.

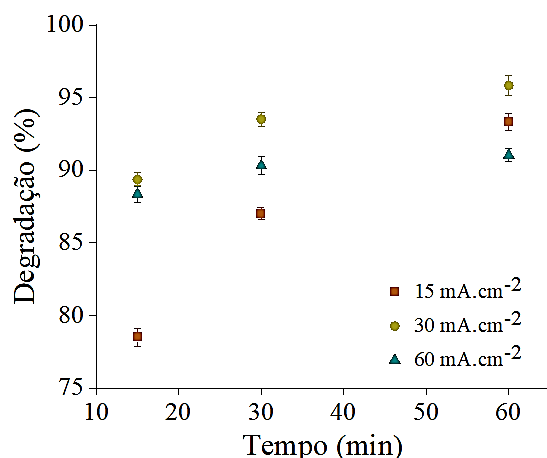


Figura 3. Avaliação da densidade de corrente para a degradação do corante têxtil preto direto 22 via processo eletro-Fenton.

Diante da Figura 3, observa-se que o aumento da densidade de corrente de 15 para 30 mA·cm⁻² conduziu a uma maior degradação do corante. No entanto, de 30 para 60 mA·cm⁻² o sistema apresentou uma redução de eficiência. Isso pode estar relacionado ao fato de que o aumento da densidade de corrente pode acelerar a produção de H₂O₂ e Fe²⁺, no entanto, após um valor limite a degradação tende a diminuir, visto que o radical •OH pode ser consumido pela reação parasita em que H₂O₂ é reduzido a H₂O (16).

Resultado semelhante foi observado por Wakrim *et al.* (17), em que os autores avaliaram a degradação do corante vermelho carmoisina e obtiveram a maior eficiência de tratamento com o aumento da densidade de corrente até 200 mA·cm⁻². No entanto, a partir de 300 mA·cm⁻² já houve redução no percentual de degradação.

Ademais, para seguir os experimentos, foi selecionado 15 mA·cm⁻², visto que a diferença percentual para uma maior densidade de corrente foi menor do que 5%, em 60 min, além da possibilidade da economia de energia.

Após selecionar as condições experimentais do processo, foi realizado o acompanhamento da evolução cinética de degradação.

Acompanhamento da cinética de degradação do corante têxtil.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados ao modelo proposto por Chan e Chu (8), conforme apresentado na Figura 4.

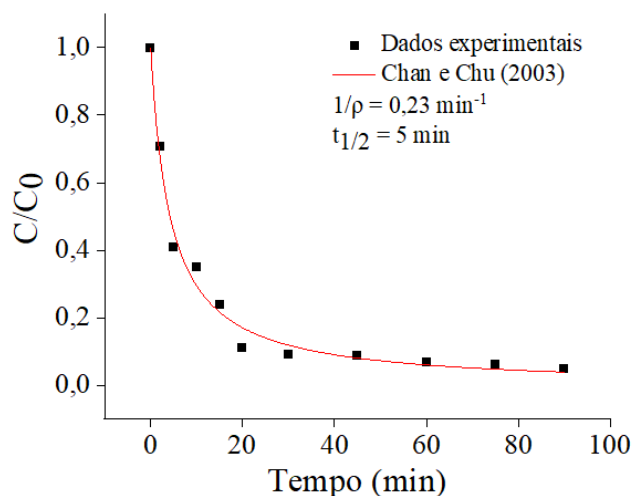


Figura 4. Dados cinéticos da degradação do corante têxtil e ajuste ao modelo cinético de Chan e Chu (2003).

A partir da Figura 4, observa-se uma rápida degradação nos 15 primeiros minutos, seguido de uma etapa mais lenta, atingindo o equilíbrio após 40 min. Ao final dos 90 min, houve uma degradação de 95,34%. Além disso, é possível verificar que o modelo cinético de Chan e Chu (8) foi capaz de representar os dados cinéticos, o qual apresentou R² igual a 0,98 e Sr² igual a 0,0013. Os parâmetros do modelo como taxa de degradação (1/ρ) foi de 0,23 e taxa de oxidação (1/σ) igual a 1,01. Diante disso, pode-se inferir que a cinética reacional segue um modelo de pseudo-primeira ordem.

Em seguida, foi avaliado o reuso do eletrodo de grafite modificado com magnetita, empregando as mesmas condições da cinética de degradação. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Avaliação do reuso do eletrodo de grafite modificado com magnetita.

Ciclo	Degradação (%)
1	95,34
2	95,05
3	94,61
4	94,15
5	95,40

Diante da Tabela 2, pode ser evidenciado que a diferença entre o maior e menor valor do percentual de degradação do PD22 foi < 2% por, pelo menos, cinco ciclos consecutivos de tratamento. Esse desempenho consistente reforça o potencial de reuso do material, sem perda significativa de sua eficiência eletrocatalítica. Tal característica não apenas garante maior durabilidade do eletrodo, como também contribui para a sustentabilidade ambiental, ao reduzir a

geração de resíduos e a necessidade de substituição frequente dos eletrodos.

Conclusões

Diante dos resultados obtidos no presente trabalho, foi possível inferir que o catalisador a base de ferro, magnetita sintetizada, apresentou características correspondentes com a literatura. Além disso, o processo de tratamento do corante têxtil a partir do eletro-Fenton empregando o eletrodo modificado, demonstrou ser um processo com potencial para degradação de composto orgânico. O acompanhamento da evolução cinética de degradação também permitiu inferir que o processo segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Por fim, o eletrodo modificado demonstrou potencial para reutilização, reduzindo a necessidade de substituição frequente do mesmo.

Agradecimentos

Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de PE (FACEPE) pela concessão de bolsa, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnologia de PE (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Referências

- G.V. Koulini; A.R. Laiju; S.T. Ramesh; R. Gandhimathi; P.V. Nidheesh, *Chemosphere*. **2022**, 289, 133152.
- P.V. Nidheesh; S.O. Ganiyu; C.A. Martínez-Huitle; E. Mousset; H. Olvera-Vargas; C. Trellu; M. Zhou; M.A. Oturan, *Crit Rev Env Sci Tec*. **2023**, 53, 887-913.
- X. Ma; C. He; Y. Yan; J. Chen; H. Feng; J. Hu; H. Zu; Y. Xia, *Chemosphere*. **2023**, 315, 137739.
- S.M. Pormazar; A. Dalvand, *Appl. Water Sci*. **2025**, 15, 52.
- M. Dolatabadi; S. Ahmadzadeh, (2019). *Water Sci Technol*, 2019, 80, 685-694.
- V.O.M. Cavalcanti; R.M.R. Santana; F.S. Silva; A.L.A. Lucena; V.E. Lima; A.A. Melo Neto; G.E. Nascimento, *Chem Pap*. **2022**, 76, 6297-6308.
- I.L.S. Santana; M.G. Silva; G.P. Ourem; V.O.M. Cavalcanti; A.M.M.A. Melo; J.L.F. Sá; D.C. Napoleão; M.M.M. Duarte, *Chem Eng Process Process Intensification*. **2025**, 211, 110243.
- K.H. Chan; W. Chu, *Chemosphere*. **2003**, 51, 305-311.
- R.M.R. Santana; D.C. Napoleão; J.M. Rodriguez-Diaz; R.K.M. Gomes; M.G. Silva; V.M.E. Lima; A.A. Melo Neto; G.M. Vinhas; M.M.M.B. Duarte, *Chemosphere*. **2023**, 326, 138453.
- M.K. Zhang; X.H. Ling; X.H. Zhang; G.Z. Han, *Colloids Surf A: Phys Eng Asp*. **2022**, 652, 129830.
- I.L.S. Santana; M.G. Silva; G.P. Ourem; V.O.M. Cavalcanti; A.M.M.A. Melo; J.L.F. Sá; A.L.A. Lucena; D.C. Napoleão; M.M.M.B. Duarte, *Chem Eng Proc*. **2025**, 211, 110243.
- D. Rai; S. Sinha, *Quimosfera*. **2023**, 336, 139225.
- S. Garcia-Segura; E. Brillas, *J Photochem Photobiol C*. **2017**, 31, 1-35.
- D.A. Yaseen; M. Scholz, *Int J Environ Sci Technol*. **2019**, 16, 1193-1226.
- G.Y. Gezahegn; W.B. Eremed, *Chem Afr*. **2024**, 7, 3949-3958.
- E.M. Jiménez-Bambague; C.A. Madera-Parra; M.F. Rangel-Delgado; I. Quintero-Martinez; D. Miranda-Mosquera; J.S. Aristizabal-Apolinar; F. Machuca-Martínez, *Electrochim Acta*. **2023**, 442, 141905.
- A. Wakrim; Z. Zaroual; S. El Ghachtouli; J.J. Eddine; M. Azzi, *Phys Chem Res*. **2022**, 10, 495-504.